

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Instituto de Ciências Exatas
Programa de Pós-graduação em Física

Allan Gabriel Marques Lima

CARACTERIZAÇÃO DE ESTADOS DE CARGA DE DEFEITOS EM
SISTEMAS BIDIMENSIONAIS POR PRIMEIROS PRINCÍPIOS:
Abordagens para os problemas metodológicos

Belo Horizonte
2025

Allan Gabriel Marques Lima

**CARACTERIZAÇÃO DE ESTADOS DE
CARGA DE DEFEITOS EM SISTEMAS
BIDIMENSIONAIS POR PRIMEIROS
PRINCÍPIOS: Abordagens para os problemas
metodológicos**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientador: Mario Sérgio de Carvalho Mazzoni

BELO HORIZONTE
2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

L732c Lima, Allan Gabriel Marques.
Caracterização de estados de carga de defeitos em sistemas bidimensionais por primeiros princípios: abordagens para os problemas metodológicos / Allan Gabriel Marques Lima. – 2025.
42 f. : il.

Orientador: Mario Sergio de Carvalho Mazzoni.
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais,
Departamento de Física.
Bibliografia: f. 41-42.

1. Carbeto de silício. 2. Entalpia. 3. Teoria do funcional da densidade. I. Título. II. Mazzoni, Mario Sergio de Carvalho. III. Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Física.

CDU – 536 (043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

ATA

ATA DA SESSÃO DE ARGUIÇÃO DA 782ª DISSERTAÇÃO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA, defendida por **ALLAN GABRIEL MARQUES LIMA** orientado pelo professor Mario Sérgio Carvalho Mazzoni para obtenção do grau de **MESTRE, área de concentração Física**. Às nove horas e trinta minutos do dia quinze de dezembro de dois mil e vinte e cinco reuniu-se, por videoconferência, a Comissão Examinadora composta pelos professores **Mario Sérgio Carvalho Mazzoni** (Orientador - Departamento de Física/UFMG), **Thiago Escobar Colla** (Departamento de Física/UFOP) e **Nestor Javier Fajardo Reina** (Departamento de Física/UFOP) para dar cumprimento ao Artigo 37 do Regimento Geral da UFMG, submetendo **ALLAN GABRIEL MARQUES LIMA** à arguição de seu trabalho, que recebeu o título de "**Caracterização de estados de carga de defeitos em sistemas bidimensionais por primeiros princípios: Abordagens para os problemas metodológicos**". O candidato fez uma exposição oral de seu trabalho durante aproximadamente 50 minutos. Após esta, os membros da comissão prosseguiram com a sua arguição, e apresentaram seus pareceres individuais sobre o trabalho, concluindo pela aprovação do candidato.

Belo Horizonte, 15 de dezembro de 2025.

Prof. Mario Sérgio Carvalho Mazzoni
Orientador do estudante
Departamento de Física/UFMG

Prof. Thiago Escobar Colla
Departamento de Física/UFOP

Dr. Nestor Javier Fajardo Reina
Departamento de Física/UFOP

CANDIDATO: Allan Gabriel Marques Lima

De acordo com o Regulamento do Programa, para dar andamento ao processo de efetivação do grau obtido, o candidato deverá, no prazo máximo de 01 (um) mês após a aprovação da sua dissertação ou tese, encaminhar à Secretaria a versão final da mesma.



Documento assinado eletronicamente por **Mario Sergio de Carvalho Mazzoni, Membro**, em 16/12/2025, às 14:47, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Allan Gabriel Marques Lima, Usuário Externo**, em 16/12/2025, às 14:55, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Thiago Escobar Colla, Usuário Externo**, em 16/12/2025, às 20:42, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Nestor Javier Fajardo Reina, Usuário Externo**, em 17/12/2025, às 16:39, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **4819328** e o código CRC **9F91DF7**.

Agradecimentos

Agradeço as agências CNPq, CAPES, FAPEMIG, INCT-Carbono, Rede 2D-FAPEMIG.

Resumo

Nesta dissertação, estudamos o problema da determinação de energias de formação e transição entre estados de carga de defeitos em materiais bidimensionais por meio de cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade. O problema apresenta dificuldades metodológicas associadas ao uso de supercélulas que se repetem periodicamente no espaço em cálculos de sistemas carregados eletricamente. Em materiais bidimensionais, em particular, o vácuo em uma das direções acentua problemas relativos à falta de blindagem eletrostática, levando a divergências na determinação de energia total e a comportamentos espúrios da convergência dos valores de quantidades físicas com o tamanho da célula. Apresentamos três abordagens discutidas na literatura para tratar o problema. Em seguida, escolhemos uma delas para uma aplicação particular que consistiu no estudo da dupla vacância de Si e C em um sistema de carbetto de silício (SiC) bidimensional. O exemplo ilustra tanto a necessidade de correção para a determinação das energias de transição entre estados de carga do defeito como os passos metodológicos envolvidas na implementação da correção.

Palavras-chave: Carbetto de silício, Energia de formação, Teoria do Funcional da Densidade.

Abstract

In this dissertation, we study the problem of determining formation and transition energies between charge states of defects in two-dimensional materials through calculations based on Density Functional Theory. The problem presents methodological difficulties associated with the use of supercells that periodically repeat in space in calculations of electrically charged systems. In two-dimensional materials, in particular, vacuum in one direction accentuates problems related to the lack of electrostatic shielding, leading to divergences in the determination of total energy and spurious behaviors of the convergence of the values of physical quantities with the size of the cell. We present three approaches discussed in the literature to address this issue. We then choose one of them for a particular application that consisted of studying the double vacancy of Si and C in a two-dimensional silicon carbide system (SiC). This representative example illustrates both the need for correction for the determination of the transition energies between charge states of the defect and the methodological steps involved in implementing the correction.

Keywords: Silicon carbide, Formation energy, Density Functional Theory .

Sumário

1 – Introdução	8
1.1 O caso dos materiais bidimensionais	9
1.2 Exemplo de caracterização de defeitos	11
2 – Metodologia	14
2.1 Primeiro teorema de Hohenberg-Kohn	14
2.2 Segundo teorema de Hohenberg-Kohn	16
2.3 Minimização da energia	16
3 – Estados de carga de defeitos em sistemas 2D: Uma discussão sobre estratégias de cálculos	18
3.1 O modelo do jellium	18
3.2 Primeira abordagem para a correção do cálculo da energia de formação	19
3.3 Segunda abordagem: o problema estatístico	21
3.4 Terceira abordagem para a correção do cálculo de energia de formação	24
4 – Exemplo de Aplicação: Transição entre estados de carga para dupla vacância em <i>SiC</i> bidimensional	28
4.1 Caracterização Eletrônica	30
4.2 Cálculo das energias de transição	33
4.3 A energia de formação em função do potencial químico	37
5 – Conclusão	40
Referências	41

1 Introdução

A caracterização de defeitos em semicondutores ocupa um lugar de destaque em ciências dos materiais. De fato, os processos de síntese podem levar ao aparecimento de vacâncias ou a outros defeitos pontuais, os chamados intersticiais e antisítios: Intersticiais quando átomos ficam deslocados de suas posições em um cristal perfeito, e antisítio quando um átomo do material ocupa um sítio que deveria ser ocupado por um átomo de outra espécie química (por exemplo, no $GaAs$, As_{Ga} é o defeito que ocorre quando um átomo de As ocupa o sítio de um átomo de Ga).

Um defeito, seja qual for sua natureza, tem papel fundamental na determinação das propriedades estruturais, óticas e magnéticas de um semicondutor. Há casos, como as que discutiremos aqui, em que eles podem ser idealizados para que se otimize a operação do semicondutor ou isolante em uma aplicação prática específica.

Um exemplo é o chamado centro NV no diamante, que consiste em uma vacância vizinha a um átomo de nitrogênio substitucional ($N_C V_C$), como mostrado na figura 1.1

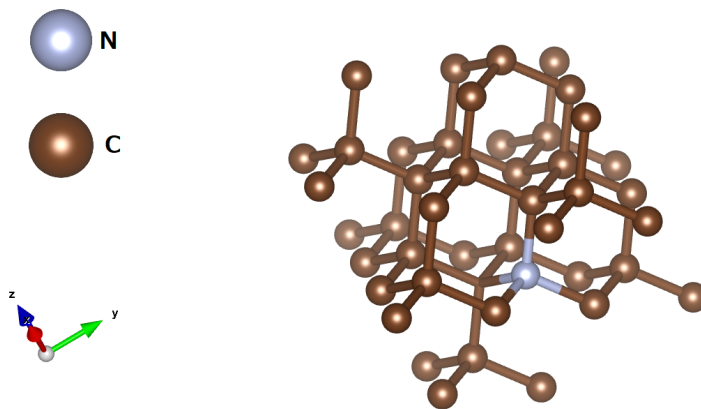


Figura 1.1 – Defeito centro NV no diamante

Esse defeito no diamante é muito explorado devido a sua capacidade de interagir com campos elétricos, magnéticos, calor e tensão. O centro NV no diamante é capaz de emitir uma luminescência diferente para cada transição eletrônica de spin no material [1] (sendo possível a aferição óptica do estado eletrônico do spin), além de poder interagir com um campo magnético externo paralelo à direção do defeito para formar um subsistema quântico de dois níveis, os qubits [2].

Um outro exemplo é a vacância de boro em nitreto de boro hexagonal, que tem sido estudada no contexto de engenharia de qubits [3]. De acordo com Cobarrubia et al. [3], essa

é a área que se propõe a criar dispositivos de informação quântica destinados a uma série de aplicações, como criptografia, sensores quânticos e computação quântica. Ainda segundo os mesmos autores, a caracterização teórica de defeitos V_B negativamente carregados em hBN (localização em energia dos estados de defeito, gap longo do hBN, estabilidades dinâmica e elástica) promovem essas vacâncias a candidatos potenciais para as operações quânticas citadas acima.

O estudo da estrutura de bandas de materiais com defeitos é de muita importância para a descoberta de novas propriedades úteis. Um exemplo dessa importância é na utilização de qubit fotônico, onde é necessário a emissão de fótons únicos (SPE). Uma propriedade importante para a SPE é a presença de um sistema de dois níveis com estados de energia suficientemente distantes das bandas de valência e condução do material, que podem ser obtidos através da criação de defeitos em certos materiais. Esses estados de energia podem ter ocupações alteradas pela luz, permitindo assim a emissão de um fóton por vez.

A seguir introduziremos brevemente o caso de sistemas bidimensionais, descrevendo também alguns exemplos específicos da fenomenologia de defeitos nesses materiais.

1.1 O caso dos materiais bidimensionais

O grande interesse em nanomateriais bidimensionais (2D), a partir da caracterização do grafeno em 2004 por Andre Geim e Konstantin Novoselov [4], colocou a pesquisa em defeitos em uma nova perspectiva. De fato, nos anos seguintes a investigação em nanomateriais passou a abranger diversas outras famílias, como os dicalcogenetos de metais de transição (TMDs) [5]. Entre eles, o MoS_2 foi um dos primeiros a ser estudado, com trabalhos que evidenciaram o papel de vacâncias (principalmente de enxofre) em suas propriedades. Em particular, em sistemas 2D a física de superfícies desempenha um papel relevante que pode afetar fortemente a caracterização de defeitos.

Outras famílias de metais 2D incluem sistemas ultrafinos baseados em materiais bulk não-laminares. É o caso do diameno que representa o limite 2D da estrutura do diamante [6] [7] [8], com ambas superfícies saturadas por átomos de hidrogênio. Se uma das superfícies não for saturada, e a outra contiver grupos $-OH$, tem-se o caso do diamondol, caracterizado experimentalmente e teoricamente em 2011 [9] [10]. Boro e Nitrogênio formam sistemas similares àqueles de carbono, uma vez que a ligação $B - N$ envolve o mesmo número de átomos de valência que a ligação $C - C$. Essa similaridade também aparece no caso de sistemas ultrafinos. Por exemplo, o bonitrol é o limite 2D do BN cúbico, similar ao diamondol, com uma superfície terminada em $-OH$ e a outra com ligações pendentes nos átomos de nitrogênio. Diameno, diamondol e bonitrol são mostrados na figura 1.2, adaptada da referência [11], com as respectivas estruturas de bandas.

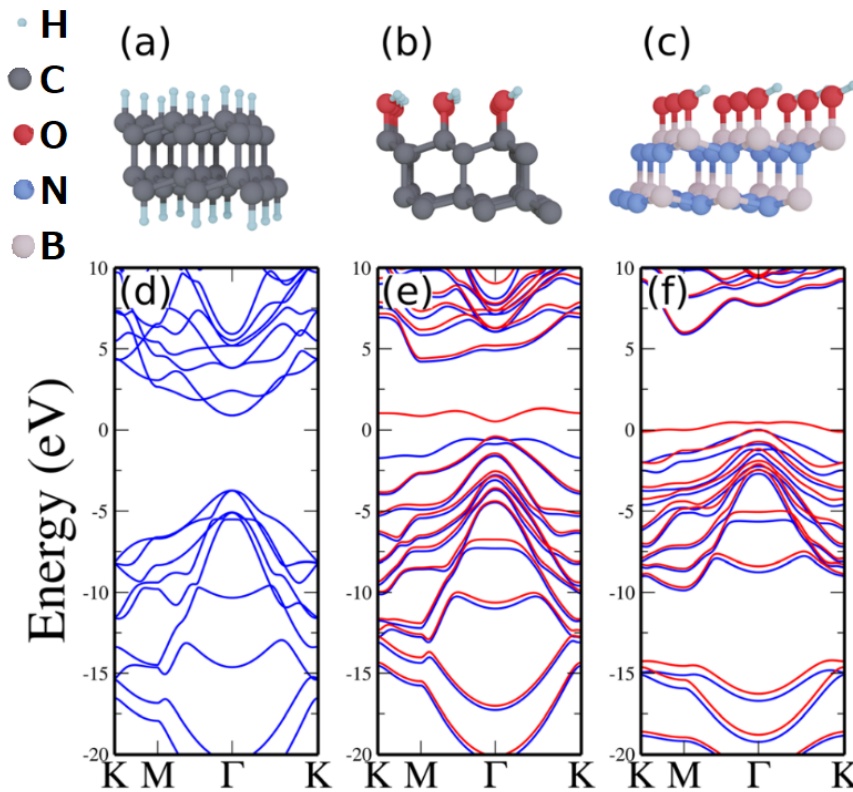


Figura 1.2 – (a) e (d) representam o diameno e sua estrutura de bandas, (b) e (e) representam o diamondol e sua estrutura de bandas e (c) e (f) representam o bonitrol e sua estrutura de bandas. Figura adaptada de [11]

Ainda um outro exemplo é o carbeto de silício, SiC . Defeitos em SiC na sua forma bulk é um tema de interesse no mesmo contexto dos casos já citados, uma vez que são promissores em aplicações ligados à informação quântica (“spin qubits”) [12]. Recentemente foi introduzido um aspecto que tende a impulsionar a pesquisa em SiC : O crescimento de uma monocamada na estrutura “honeycomb”. A síntese seguiu um protocolo “bottom-up”, no qual um filme de 3nm de TaC foi depositado sobre um substrato de $4H-SiC$ terminado em Si . O resultado é o aparecimento de uma monocamada de SiC sobre o filme de TaC . O sistema foi caracterizado por uma série de técnicas, como ARPES, LEED e STM. A figura 1.3 mostra o modelo geométrico e as caracterizações dos estados eletrônicos por cálculos de estrutura de bandas baseados no método DFT para a monocamada isolada e para a monocamada sobre TaC . Nesse último gráfico, as linhas vermelhas e azul representam projeções sobre a monocamada e o TaC , respectivamente.

O trabalho introduz, assim, um novo material 2D, que pode ser hospedeiro de defeitos similares àqueles caracterizados na forma bulk. Nesta dissertação, exploraremos essa possibilidade, mostrando uma abordagem para caracterização de defeitos carregados em SiC em uma forma ultrafina similar ao diameno, e com um defeito de vacância de um par $Si-C$.

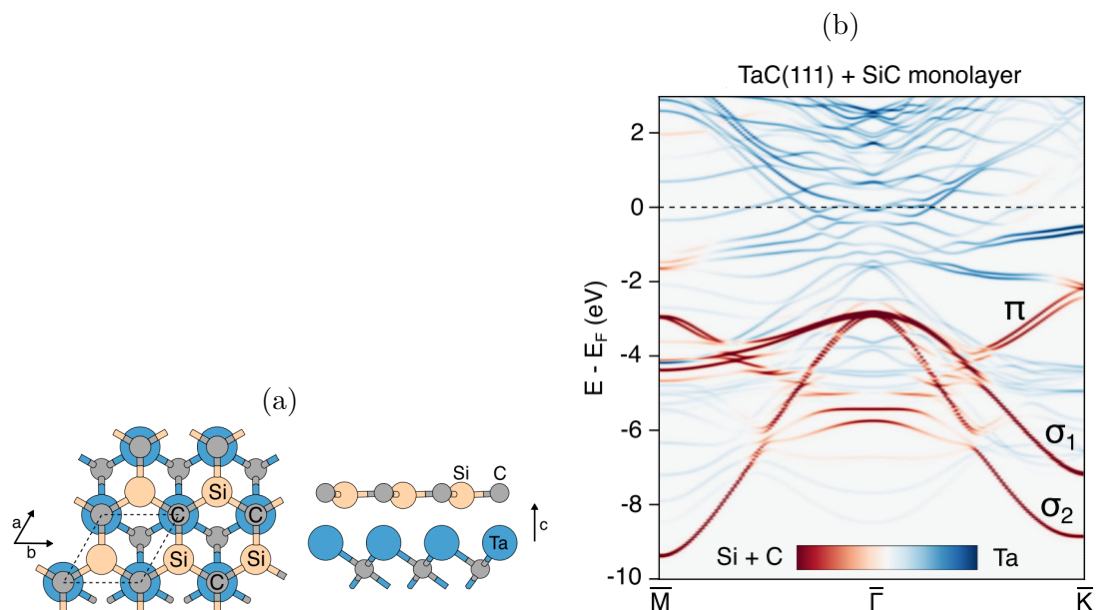


Figura 1.3 – (a) Representação esquemática do *SiC* na estrutura “honeycomb”. (b) Estrutura de bandas do *SiC* monocamada sobre o *TaC*. Figura retirada de [13]

1.2 Exemplo de caracterização de defeitos

A figura 1.4, adaptada de [5], ilustra a importância da caracterização de defeitos em sistemas 2D. Trata-se do caso de defeito *NV* em grafeno 2D, diameno 2D, e diamante. Os painéis e e f mostram que tanto no diameno quanto no diamante, o defeito *NV* é paramagnético, introduz estados que ficam afastados dos limites das bandas, e formam sistemas de dois níveis. Como em um sistema 2D a blindagem é reduzida, uma vez que a periodicidade é rompida em uma das direções, o raio de Bohr associado ao nível de defeito é diminuído ($5,5\text{\AA}$ no diameno e 7\AA no diamante), o que acelera a taxa de transições eletrônicas (1GHz para uma transição de $2,02\text{eV}$ no diameno e 97MHz para uma transição de $1,42\text{eV}$ no diamante). Essas características do sistema 2D estimulam a pesquisa desses materiais como hospedeiros de defeitos com propriedades SPE.

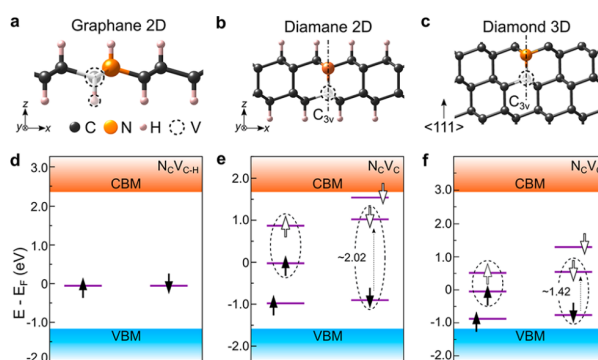


Figura 1.4 – Representação esquemática do (a) grafeno, (b) diameno, (c) diamante com defeito do tipo *NV* e os níveis eletrônicos dos defeitos *NV* no (d) grafeno, (e) diameno e (f) diamante. Figura retirada de [5]

Um outro exemplo diz respeito à monocamada do MoS_2 , um dicalcogeneto de metal de transição que tem sido extensivamente estudado. Gupta, Yang e Yacobson [5], no mesmo trabalho citado anteriormente em que estudaram o defeito NV no diameno, investigaram o defeito de vacância de enxofre (V_S) em associação com a substituição de um átomo de Mo vizinho à vacância por um átomo de Re (Rênio) na monocamada de MoS_2 . Os resultados ilustraram a importância da caracterização do estado de carga do defeito, bem como a necessidade de correções metodológicas nos cálculos. Por um lado, deve-se conhecer quais estados de carga do defeito são estáveis e em quais condições isso ocorre. Os estados de carga, por exemplo, afetam as configurações de spin, e isso pode determinar quais estados são capazes de levar a sistemas quânticos de dois níveis com estados fundamentais paramagnéticos. A figura 1.5 ilustra o resultado obtido pelos autores.

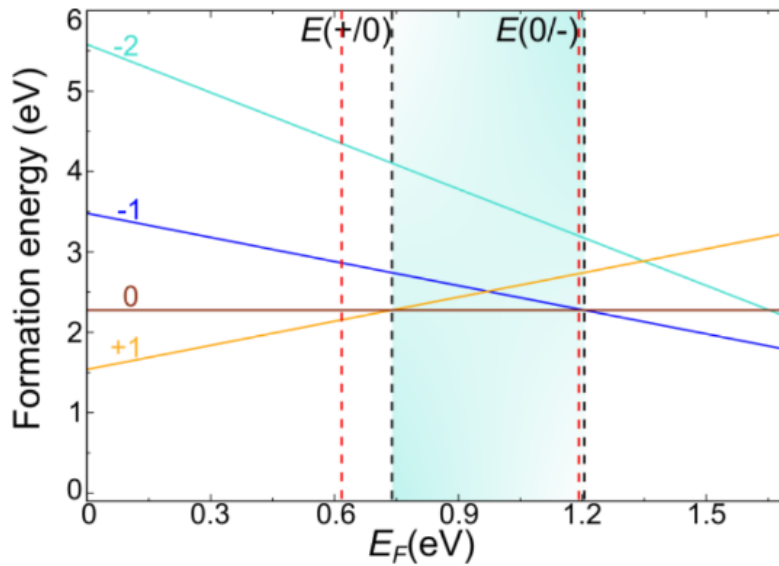


Figura 1.5 – Energia de formação do defeito $Re_{Mo}V_S$ em diferentes estados de carga em função da energia de Fermi. Figura retirada da Informação Suplementar da referência [5]

A figura 1.5 mostra que os valores para transição entre estados de carga $E(+/0)$ e $E(-/0)$ situam-se respectivamente, em $E_F = 0.73$ e $1.2eV$ (em relação ao topo da faixa de valência). No entanto, como mostraremos nesta dissertação, há correções importantes que devem ser feitas nos cálculos para uma precisa determinação desses valores. Os autores do trabalho acima usaram uma das abordagens para correção (que será discutida na seção 3.4), e obtiveram valores corrigidos de 0.63 e $1.18eV$, respectivamente, como mostrado pelas linhas vermelhas da figura 1.5. A conclusão dos autores é que o defeito $Re_{Mo}V_S$ é mais estável no estado de carga +1, 0, -1 se o nível de Fermi estiver em regiões fortemente dopadas tipo-p, levemente dopadas tipo-p e fortemente dopadas tipo-n respectivamente.

Esta tese trata da caracterização por métodos de primeiros princípios de defeitos em sistemas 2D. Especificamente, descreveremos os problemas metodológicos e algumas

abordagens que lidam com eles. Apresentaremos cálculos que ilustram uma dessas abordagens. A dissertação está organizada da seguinte maneira. No capítulo 2, apresentaremos a metodologia da Teoria do Funcional da Densidade (DFT); no capítulo 3, discutiremos a questão da caracterização de defeitos em sistemas 2D dentro do formalismo DFT, mostrando as dificuldades e algumas abordagens introduzidas na literatura para corrigi-las; no capítulo 4, apresentamos resultados que ilustram uma dessas abordagens para o caso do SiC-2D; e, finalmente, enunciaremos nossas conclusões.

2 Metodologia

Para estudar sistemas reais, precisamos introduzir as interações elétron-elétron nos cálculos. Porém, ao inseri-las na equação de Schrödinger, a solução se torna tão complexa devido as várias interações entre os elétrons, tornando a busca muito difícil, necessitando uma outra maneira de resolver o problema [14].

A solução foi desenvolvida e encontrada por Walter Kohn, ao propor o uso de um funcional da densidade eletrônica ao invés da função de onda do sistema, surgindo assim a teoria do funcional da densidade (DFT), que se sustenta nos dois teoremas de Hohenberg–Kohn.

2.1 Primeiro teorema de Hohenberg-Kohn

O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn estabelece que a densidade de carga do estado fundamental de um sistema é determinada, unicamente, por um potencial externo a menos de uma constante aditiva [14].

Este teorema pode ser facilmente demonstrado por meio da prova pelo absurdo [15]: considere que $\Psi(\vec{x})$ seja solução da equação de Schrödinger com um hamiltoniano H e energia E associada a uma densidade eletrônica $n(\vec{x})$ e que um potencial $\Psi'(\vec{x})$ seja uma solução da equação de Schrödinger com um hamiltoniano H' e energia E' associada a mesma densidade eletrônica $n(\vec{x})$, onde \vec{x} é a posição das partículas.

Podemos escrever o hamiltoniano da seguinte forma:

$$H = T + V + V_{ext} \quad (2.1)$$

onde T é a energia cinética dos elétrons, V é a interação elétron-elétron e V_{ext} é o potencial externo do sistema.

Sabemos que a energia no estado fundamental é a menor energia possível para o sistema. Daí, temos:

$$\begin{aligned} E_0 &< \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle \\ E_0 &< \langle \Psi' | H + H' - H' | \Psi' \rangle \\ E_0 &< \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | H - H' | \Psi' \rangle \\ E_0 &< E'_0 + \langle \Psi' | V_{ext} - V'_{ext} | \Psi' \rangle \end{aligned} \quad (2.2)$$

Analogamente, para o sistema de E'_0 :

$$E'_0 < E_0 + \langle \Psi | V'_{ext} - V_{ext} | \Psi \rangle \quad (2.3)$$

Somando as equações (2.2) e (2.3), resulta:

$$E_0 + E'_0 < E_0 + E'_0 + \langle \Psi' | V_{ext} - V'_{ext} | \Psi' \rangle + \langle \Psi | V'_{ext} - V_{ext} | \Psi \rangle \quad (2.4)$$

Porém, note que:

$$\begin{aligned} \langle \Psi' | V_{ext} - V'_{ext} | \Psi' \rangle &= \int \Psi'(\vec{x}) \sum_{i=1}^N (V_{ext}(\vec{x}_i) - V'_{ext}(\vec{x}_i)) \Psi'^*(\vec{x}) d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_N \\ \langle \Psi' | V_{ext} - V'_{ext} | \Psi' \rangle &= \int \Psi'(\vec{x}) \sum_{i=1}^N \delta(\vec{x}_k - \vec{x}_i) (V_{ext}(\vec{x}_k) - V'_{ext}(\vec{x}_k)) \Psi'^*(\vec{x}) d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_N d\vec{x}_k \\ \langle \Psi' | V_{ext} - V'_{ext} | \Psi' \rangle &= \int (V_{ext}(\vec{x}_k) - V'_{ext}(\vec{x}_k)) \underbrace{\left(\int \sum_{i=1}^N \delta(\vec{x}_k - \vec{x}_i) \Psi'(\vec{x}) \Psi'^*(\vec{x}) d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_N \right)}_{n_0(\vec{x})} d\vec{x}_k \\ \langle \Psi' | V_{ext} - V'_{ext} | \Psi' \rangle &= \int (V_{ext}(\vec{x}_k) - V'_{ext}(\vec{x}_k)) n_0(\vec{x}) d\vec{x}_k \end{aligned} \quad (2.5)$$

onde $n_0(\vec{x})$ é a densidade eletrônica do estado fundamental.

Substituindo (2.5) em (2.4), resulta em:

$$E_0 + E'_0 < E_0 + E'_0 + \int (V_{ext}(\vec{x}_k) - V'_{ext}(\vec{x}_k)) n_0(\vec{x}) d\vec{x}_k + \int (V'_{ext}(\vec{x}_k) - V_{ext}(\vec{x}_k)) n_0(\vec{x}) d\vec{x}_k$$

$$E_0 + E'_0 < E_0 + E'_0 \quad (2.6)$$

onde foi usado a suposição de que Ψ e Ψ' originam a mesma densidade eletrônica.

Logo, pela inequação (2.6), chega-se a uma incongruência, onde a soma de dois termos idênticos é menor do que a soma desses mesmos termos. Portanto, pode-se concluir que há um erro em nossas suposições iniciais, que foi justamente a consideração de que duas funções de ondas distintas podem gerar a mesma densidade de cargas para dois potenciais externos diferentes. Então, a densidade eletrônica do estado fundamental é determinada por um potencial externo de maneira única.

2.2 Segundo teorema de Hohenberg-Kohn

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn utiliza o resultado do primeiro teorema para escrevermos a energia do estado n em função do funcional de densidade [15]. Partindo de (2.1), podemos escrever:

$$E[n] = \langle \Psi_n | H | \Psi_n \rangle = \langle \Psi_n | T + V + V_{ext} | \Psi_n \rangle = F[n] + \langle \Psi_n | V_{ext} | \Psi_n \rangle$$

onde $F[n]$ é um funcional que depende da energia cinética e da energia eletrostática, dependendo das propriedades intrínsecas do sistema, sem referência a agentes externos.

Analogamente, para o estado fundamental:

$$E[n_0] = F[n_0] + \langle \Psi_0 | V_{ext} | \Psi_0 \rangle$$

Sabe-se que a menor energia é a do estado fundamental, então:

$$\begin{aligned} E(\Psi_0) &\leq E(\Psi_n) \\ \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle &\leq \langle \Psi_n | H | \Psi_n \rangle \\ F[n_0] + \langle \Psi_0 | V_{ext} | \Psi_0 \rangle &\leq F[n] + \langle \Psi_n | V_{ext} | \Psi_n \rangle \\ E[n_0] &\leq E[n] \end{aligned}$$

Portanto, podemos encontrar a energia do estado fundamental ao minimizar $E[n]$, onde a energia está em termos do funcional da densidade eletrônica $n(\vec{x})$.

2.3 Minimização da energia

A partir dos dois teoremas de Hohenberg-Kohn, podemos encontrar a energia do estado fundamental usando (2.1):

$$\begin{aligned} E[n] &= T_S[n] + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{\|\vec{r}-\vec{r}'\|} d^3r d^3r' + \int v_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d^3r \\ &+ \left\{ T[n] - T_S[n] + V[n] - \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{\|\vec{r}-\vec{r}'\|} d^3r d^3r' \right\} \end{aligned}$$

onde $T_S[n]$ e $\frac{e^2}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{\|\vec{r}-\vec{r}'\|} d^3r d^3r'$ é a energia cinética e eletrostática de um sistema fictício auxiliar não interagente.

Definindo o termo entre chaves como a energia de troca e correlação ε_{xc} , temos:

$$E[n] = T_S[n] + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{\|\vec{r}-\vec{r}'\|} d^3r d^3r' + \int v_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d^3r + \varepsilon_{xc}$$

De acordo com o primeiro teorema de Hohenberh-Kohn, a densidade n que minimiza o funcional da energia é a densidade do estado fundamental. Logo, minimizando a energia, resulta:

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n} = \frac{\delta T_S[n]}{\delta n} + e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{\|\vec{r}-\vec{r}'\|} d^3r' + V_{ext} + v_{xc} = 0$$

onde $v_{xc} = \frac{\delta \varepsilon_{xc}}{\delta n}$ é o potencial de troca e correlação.

Comparando a equação acima com a mesma minimização feita, agora, para um sistema auxiliar não interagente, concluímos que:

$$V_{KS} = e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{\|\vec{r}-\vec{r}'\|} d^3r' + V_{ext} + v_{xc}$$

onde V_{KS} é o potencial de Kohn-Sham

Então, pode-se escrever a equação em termos de um sistema auxiliar não interagente, onde os termos de interação estão todos acoplados no potencial de troca e correlação v_{xc} . Escrevendo a equação de Schrödinger em termos do potencial de Kohn-Sham e da energia cinética do sistema auxiliar, temos:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(\vec{r}, [n]) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi(\vec{r}) \quad (2.7)$$

A equação (2.7) é chamada de equação de Kohn-Sham, podendo ser resolvida por métodos iterativos.

3 Estados de carga de defeitos em sistemas 2D: Uma discussão sobre estratégias de cálculos

Neste capítulo, introduziremos o problema da determinação de energias de formação de defeitos em diferentes estados de carga. Claramente, o problema envolve cálculos DFT em células periódicas com carga líquida diferente de zero. Como a interação eletrostática é de longo alcance e o sistema repete-se infinitamente pela utilização de condições periódicas de contorno, é esperado que surja o problema de divergência no cálculo da energia total. Uma estratégia padrão para lidar com essa questão é a introdução de um *background* uniforme para neutralizar a célula, o chamado modelo do jellium. A próxima seção mostra como isso é feito e discute os problemas inerentes a essa estratégia. Nas seções seguintes, discutiremos abordagens para contornar o problema no contexto do cálculo da energia de formação de defeitos com carga.

3.1 O modelo do jellium

Em geral, o número de elétrons de valência é a quantidade que define o nível de Fermi de um sistema. No programa SIESTA, a adição ou remoção de elétrons em relação ao caso neutro pode ser feita com a opção “NetCharge”. Assim, NetCharge = -1 implica em um sistema carregado negativamente com um elétron. No programa, o potencial de Hartree gerado pela densidade eletrônica é obtido pela solução da equação de Poisson ($\nabla^2\Phi = -\frac{\rho}{\epsilon_0}$, onde Φ é o potencial eletrostático, ϵ_0 é a permissividade no vácuo e ρ é a densidade de carga local). No espaço dos k 's a equação pode ser prontamente resolvida, por isso essa é a estratégia usada pelo SIESTA. De fato, a transformada de Fourier da equação é feita a partir de:

$$\Phi(\vec{x}) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int \hat{\Phi}(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} d^3\vec{k}$$

$$\hat{\Phi}(\vec{k}) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int \Phi(\vec{x}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}} d^3\vec{x}$$

Com relação análoga para $\rho(\vec{x})$ e $\hat{\rho}(\vec{k})$, pode-se concluir que:

$$\nabla^2 \int \hat{\Phi}(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} d^3\vec{k} = -\frac{1}{\epsilon_0} \int \hat{\rho}(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} d^3\vec{k}$$

O operador diferencial ∇^2 atua dentro da integral apenas em $e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}}$. Logo:

$$-k^2\hat{\Phi}(\vec{k}) = -\frac{\hat{\rho}(\vec{k})}{\epsilon_0}$$

A componente $k = 0$ da transformada de $\Phi(\vec{x})$ vale:

$$\hat{\Phi}(k = 0) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int \Phi(\vec{x}) d^3\vec{x}$$

Para o excesso de carga, essa é uma constante divergente que é eliminada do cálculo. Porém, ao fazer isso, a equação anterior implica $\hat{\rho}(k = 0) = 0$. Porém, $\hat{\rho}(k = 0) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int \rho(\vec{x}) d^3\vec{x} = q$, onde q é a carga total do sistema. Assim, assumir $\hat{\rho}(k = 0) = 0$ é o mesmo que adicionar uma carga igual oposta à célula do cálculo (que irá fazer com que $\frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int \Phi(\vec{x}) d^3\vec{x} = 0$).

Há vários problemas envolvidos nesta abordagem. Por exemplo, a interação do defeito com o jellium homogêneo é artificial no sentido de que não reproduz de forma realista a resposta do material à presença de carga. Além disso, a interação é de longo alcance e requer células muito grandes devido à convergência lenta. Ainda, em sistemas 2D, o jellium estende-se uniformemente no vácuo, onde não há blindagem do meio, o que agrava os problemas de convergência.

No contexto do modelo do jellium, a energia de formação $\Delta H_F(q, w)$ de um defeito w no estado de carga q vale:

$$\Delta H_f(q, w) = E_{Total}(q, w) - E_{Total}(hospedeiro) - \sum_i n_i \mu_i + q(\epsilon_{VBM} + \epsilon_F)$$

Os dois primeiros termos são as energias totais do sistema com defeito e carga q e do sistema hospedeiro neutro e sem defeito, respectivamente; no terceiro termo, μ_i é o potencial químico do i -ésimo átomo que foi retirado ou adicionado e n_i o número de átomos envolvidos; e, no último termo, o parêntese representa o potencial químico eletrônico em relação ao topo da faixa de valência ϵ_{VBM} (ϵ_F é a variável) [19].

Nas próximas seções, serão discutidas algumas abordagens para a correção desses problemas.

3.2 Primeira abordagem para a correção do cálculo da energia de formação

Vários trabalhos têm abordado o problema da determinação da estrutura eletrônica de defeitos com carga em sistemas periódicos. A questão gira em torno da interação

coulombiana entre imagens periódicas, que leva a uma forte dependência com o tamanho da célula. O problema torna-se crítico em superfícies ou sistemas bidimensionais, pois a função dielétrica passa a assumir o valor constante do vácuo, eliminando efeitos de blindagem. Discutiremos aqui algumas propostas de solução, começando pelo trabalho de Komsa e Pasquarello, de 2013 [16]. Nesse trabalho, os autores partem da abordagem de C. Freysoldt *et al* [17].

A ideia consiste em adicionar um termo de correção à energia de formação do defeito com carga q para lidar com o problema da energia eletrostática do sistema periódico. O termo de correção proposto é escrito como:

$$E_{corr} = E_{isolado} - E_{periodico} + q\Delta\Phi$$

Os autores definem cada termo da seguinte maneira. A energia $E_{isolado}$ é a energia eletrostática calculada, como na fórmula clássica $E = \frac{1}{2} \int \Phi(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r}$, para um modelo de distribuição gaussiana de carga. O potencial correspondente $\Phi(\vec{r})$ é calculado, e a expressão acima é identificada como $E_{isolado}$. O termo $E_{periodico}$ é análogo, porém o potencial correspondente é dado pela solução da equação de Poisson para um sistema periódico caracterizado por uma função dielétrica $\varepsilon(\vec{r})$. Por exemplo, pode-se assumir, como no exemplo que os autores descrevem, que $\varepsilon(\vec{r})$ depende apenas da variável z , considerando o eixo z aquele que define a superfície do material (direção, portanto, que inclui o vácuo). Assim, deve-se resolver:

$$\nabla \cdot [\varepsilon(\vec{r}) \nabla \Phi(\vec{r})] = -\rho(\vec{r})$$

Ou:

$$\varepsilon(\vec{r}) \nabla^2 \Phi(\vec{r}) + \nabla \varepsilon(\vec{r}) \cdot \nabla \Phi(\vec{r}) = -\rho(\vec{r})$$

O modelo para $\varepsilon(\vec{r})$ pode ser obtido pela aplicação de um campo elétrico constante na direção z , o que gera um potencial dente de serra por causa das condições periódicas de contorno (o potencial cresce linearmente com z e se repete, isto é, volta a ser nulo quando a coordenada z atinge o limite do tamanho da célula na direção vertical). No cálculo DFT, a variação do potencial $\Delta\Phi^{SCF}$ é também um dente-de-serra, porém diminuído pela constante dielétrica. Esse raciocínio leva a [17]:

$$\varepsilon = \frac{\frac{\partial \Phi_{dente-serra}}{\partial z}}{\frac{\partial \Delta\Phi^{SCF}}{\partial z}}$$

Finalmente, o termo $q\Delta\Phi$ é um deslocamento em energia acrescentado para fazer com que o potencial eletrostático oriundo do cálculo de estrutura eletrônica coincida, longe

do defeito, com o potencial-modelo construído. É, portanto, um termo de alinhamento. Graças a ele, a escolha de perfil para a densidade de carga no modelo não se torna crítica. No trabalho, os autores optaram, como citado antes, por uma distribuição gaussiana para representar essa quantidade.

O modelo foi testado pelos autores no cálculo da energia de formação de um defeito do tipo vacância de Cl no estado de carga $+1$ localizado na superfície do $NaCl$, como mostrado na figura 3.1.

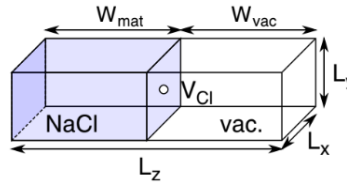


Figura 3.1 – Sistema usado pelos autores para modelar a vacância de Cl com carga $+1$.
Figura retirada de [16]

A célula usada apresentava dimensões $w_{mat} = 2a$ e $w_{vac} = 2a$, com $a = 5.66\text{\AA}$, e $L_x \times L_y = 3 \times 3$, onde a é o parâmetro de rede e L_x , L_y e L_z definem o tamanho da célula. A figura 3.2, no painel superior (Figura 3.2(a)), reproduz os resultados dos autores para a densidade $\rho(\vec{r})$ assumida como modelo (perfil gaussiano) comparada com a densidade obtida diretamente do cálculo DFT. A figura 3.2 mostra diferentes posições da vacância ao longo do material, que se estende de $z = 2$ a 6\AA (como destacado na figura no retângulo de cor azul), até a posição na superfície. Abaixo, no painel 3.2 (b), é mostrado o perfil da função dielétrica ao longo do eixo z , na comparação do modelo com a média obtida via DFT. O valor de $\epsilon(\vec{r})$ converge muito rapidamente dentro do material para o valor bulk ($\epsilon = 2.45$), um valor relativamente baixo capaz de levar a interações fortes com as imagens periódicas. O painel inferior mostra o perfil de $E_{periódico}$ obtido pelo modelo e via DFT, e há um ótimo acordo em regiões longe do defeito. O resultado corrobora a qualidade do modelo baseado na escolha do perfil de densidade de carga e da constante dielétrica.

Os resultados para as energias de formação com correção e sem correção, e para os modelos do tipo slab e do tipo bulk são mostrados na figura 3.3 em função do inverso do tamanho do sistema. As curvas com correção e sem correção encontram-se no mesmo ponto no limite de tamanho grande. No entanto, os valores corrigidos são relativamente constantes com o tamanho quando comparados ao comportamento sem correção.

3.3 Segunda abordagem: o problema estatístico

Yu-Ning, Zhang e Pantelides [18] investigaram o problema de defeitos carregados por um ponto de vista inteiramente diverso. Eles argumentaram que a definição usual de energias de formação dessa classe de defeitos está em desacordo com os fundamentos da

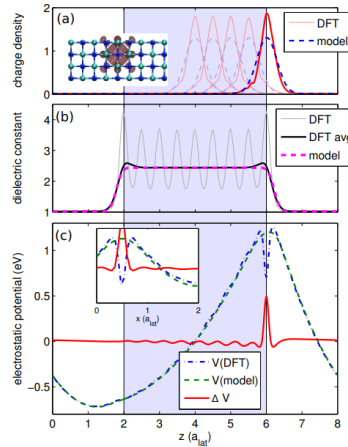


Figura 3.2 – (a) Distribuição de cargas do modelo dos autores e da vacância de Cl no cálculo via DFT. (b) Constante dielétrica do modelo comparada a média obtida via DFT. (c) Potencial eletrostático do modelo e via DFT. Figura retirada de [16]

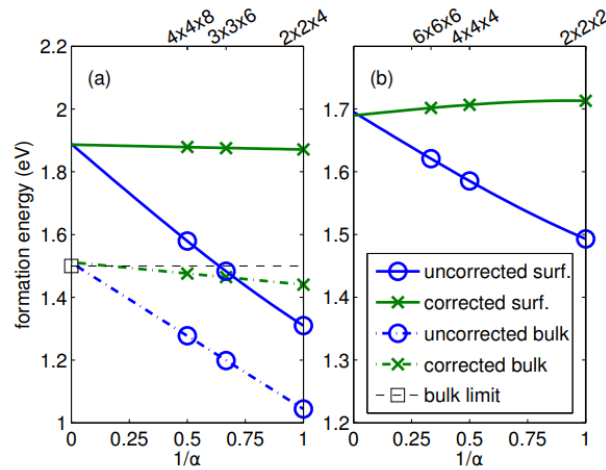


Figura 3.3 – Energia de formação com (verde) e sem correção (azul) em função do inverso do tamanho do sistema. Figura retirada de [16]

física estatística, e que isso era a causa das dificuldades relacionadas à divergência numérica induzida pela interação coulombiana. A partir daí, elaboraram uma abordagem para tratar a questão. Nesta seção, seguiremos o trabalho reportado na referência [18].

Para isso, os autores usaram como exemplo o caso de uma vacância carregada em silício, e escreveram a energia de formação convencional em um estado de carga q :

$$E_q^{form}(\mu_e) = \left(E_q^{N-1} + \mu_{Si} + q\mu_e \right) - E^N$$

Acima, E^N representa a energia do silício na forma *bulk* sem defeito, E_q^{N-1} é a energia com vacância no estado de carga q , μ_{Si} é o potencial químico do silício. Ainda é fundamental na argumentação dos autores entender que o elétron adicionado ou removido vem de um reservatório de elétrons com potencial químico μ_e .

Como já explicado, esse cálculo envolve problemas. Há a questão da divergência associada à combinação de periodicidade e interação coulombiana. A introdução do jellium não altera o potencial eletrostático, mantendo a forma assintótica da interação coulombiana que se traduz em lenta convergência com o tamanho do sistema.

Do ponto de vista estatístico, um defeito do tipo vacância neutra em silício tem de ser caracterizado em um processo no qual são criadas inúmeras vacâncias neutras isoladas. Neste processo, os átomos removidos vão para as superfícies, estendendo o cristal e definindo o potencial químico como $\mu_{Si} = \frac{E^N}{N}$. Aqui aparece a dificuldade com a vacância carregada: o mesmo processo para criação dessas vacâncias é inviável, uma vez que a existência de inúmeros defeitos carregados deixaria o cristal com um excesso enorme de carga. Além disso, como não há estados no gap de energia, a própria natureza do reservatório de elétrons (e do potencial químico eletrônico) torna-se obscura.

A abordagem dos autores é construída com a ideia de que defeitos carregados devem deixar o cristal eletricamente neutro como um todo. Isto ocorre porque os defeitos devem se tornar carregados como resultado da transferência de elétrons entre as bandas (com estados de natureza deslocalizada) e o estado de defeito (de natureza localizada), sem alterar em momento nenhum a neutralidade de carga da super célula, evitando a necessidade de correções posteriores. Assim, a supercélula torna-se neutra para um defeito com carga positiva com a colocação de elétron(s) na banda de condução, e torna-se neutra para defeito negativo com a colocação de buracos na banda de valência. Isso substitui o *background* uniforme das abordagens convencionais, e divergências e problemas causados pelo comportamento assintótico da interação coulombiana são removidos. Com isso, as expressões para energias de formação para defeitos positivos e negativos passam a ser escritas, respectivamente, como:

$$\begin{aligned}\tilde{E}_q^{form}(\mu_e) &= \tilde{E}_q^{N-1} + q(\mu_e - E_C) + \mu_{Si} - E^N \\ \tilde{E}_q^{form}(\mu_e) &= \tilde{E}_q^{N-1} + q(\mu_e - E_V) + \mu_{Si} - E^N\end{aligned}$$

Nessas expressões, a energia \tilde{E}_q^{N-1} representa energia das supercélulas neutras com partículas redistribuídas entre bandas, isto é, elétron(s) colocado(s) no fundo da banda de condução para $q > 0$, e buraco(s) no topo da faixa de valência para $q < 0$. No cálculo, essa redistribuição é garantida pelas opções de “constrained-DFT”, como nos programas VASP e QUANTUM ESPRESSO, que, basicamente, fazem o ciclo autoconsistente do cálculo com restrições nas ocupações dos estados.

A figura 3.4 ilustra os resultados dos autores para o caso do silício com diferentes tamanhos de supercélulas: 2x2x2, 3x3x3 e 4x4x4. Os estados de carga são representados por cores distintas, e linhas cheias e tracejadas distinguem energias de formação obtidas com a presente abordagem (blindagem por redistribuição nas bandas) e com método tradicional

(blindagem por jellium). A correção torna-se importante para valores de carga maiores, especialmente para cargas negativas, e é mais acentuada para células menores.

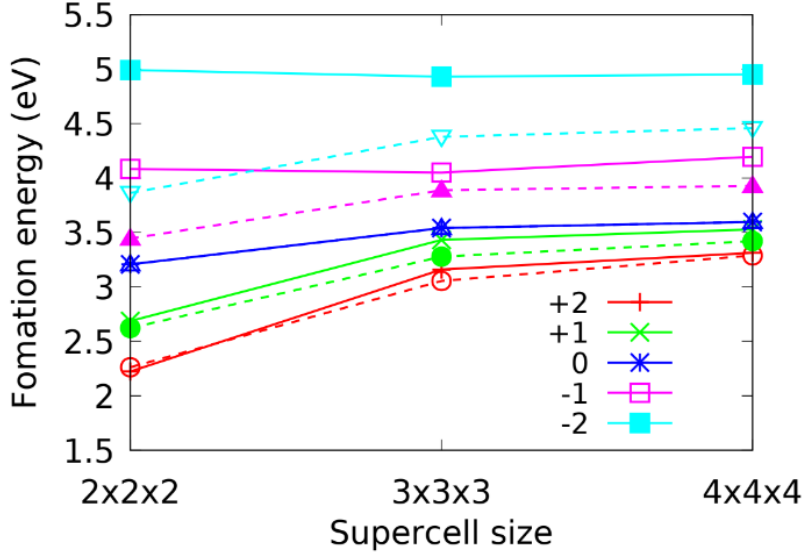


Figura 3.4 – Energia de formação em função do tamanho da supercélula para diferentes valores de carga. Figura retirada de [18]

3.4 Terceira abordagem para a correção do cálculo de energia de formação

Seguiremos o trabalho de Dan Wang et al [19] nesta seção.

A energia de formação de um defeito sob a aproximação de jellium é dada por [19]:

$$\Delta H_f(q, w) = E_{Total}(q, w) - E_{Total}(hospedeiro) - \sum_i n_i \mu_i + q(\epsilon_{VBM} + \epsilon_F)$$

$$\Delta H_f(q, w) = \Delta E_{Total}(q, w) - \sum_i n_i \mu_i + q(\epsilon_{VBM} + \epsilon_F) \quad (3.1)$$

Aqui $\Delta H_f(q, w)$ é a energia de formação da célula com defeito w e com carga q , $E_{Total}(q, w)$ é a energia total da célula com defeito w e com carga q , $E_{Total}(hospedeiro)$ é a energia total da mesma célula sem nenhum defeito, n_i é o número de átomos retirados ($n < 0$) ou adicionados ($n > 0$) do sistema para a formação do defeito em relação ao i -ésimo reservatório, μ_i é o potencial químico do i -ésimo átomo, e $(\epsilon_{VBM} + \epsilon_F)$ representa o potencial químico dos elétrons (a energia de Fermi, ϵ_F , é uma variável escrita em relação ao topo da banda de valência, ϵ_{VBM} , e assume valores dentro do gap de energia, $0 \leq \epsilon_F \leq \epsilon_{gap}$).

Para cada valor da carga q , a energia de formação $\Delta H_f(q, w)$ apresenta um comportamento linear como função do potencial químico eletrônico. O estado de carga do defeito fica definido como o envelope inferior da família de retas $\Delta H_f(q, w)$. Assim, para caracterização do defeito, é importante determinar os estados de transição, isto é, os valores de potencial químico que marcam a passagem de um estado de carga q para outro q' . Por isso, usa-se a equação (3.1) fazendo $\Delta H_f(q, w) = \Delta H_f(q', w)$, o que permite encontrar $\epsilon_F = \epsilon_{q,q'}$, que pode ser escrito como [19]:

$$\epsilon(q, q') + \epsilon_{VBM} = \frac{\Delta E_{Total}(q, w) - \Delta E_{Total}(q', w)}{q' - q} \quad (3.2)$$

Onde q e q' são dois sistemas do mesmo defeito com cargas diferentes.

Podemos notar que:

$$\epsilon(q, 0) + \epsilon_{VBM} = -\frac{\Delta E_{Total}(q, w) - \Delta E_{Total}(0, w)}{q}$$

Substituindo ϵ_{VBM} da expressão acima em (3.1), resulta:

$$\Delta H_f(q, w) = \Delta H_f(0, w) + q[\epsilon_F - \epsilon(q, 0)] \quad (3.3)$$

Portanto, pode-se escrever a energia de formação de um defeito eletricamente carregado em relação a energia de formação do mesmo defeito com carga neutra sem nenhum erro associado a aproximação de jellium.

Para encontrar o valor de $\Delta H_f(q, w)$, basta conhecer a energia de formação do defeito eletricamente neutro ($\Delta H_f(0, w)$) e a energia de transição do mesmo defeito $\epsilon(q, 0)$.

Entra aqui uma quantidade física fundamental no estudo de defeitos, e que se relaciona com a energia de transição de carga do defeito. Trata-se da energia de ionização IE [13]. Ela é definida, no caso doador, como a energia necessária para promover elétrons do defeito dopante para a banda de condução, no caso aceitador, ela refere-se à energia requerida para levar buracos do defeito dopante para a banda de valência.

Essas energias de ionização são estritamente ligadas às energias de transição dos defeitos $\epsilon(q, q')$. De fato, a transição $(+, 0)$ do defeito em relação ao mínimo da banda de condução corresponde à energia de ionização do caso doador, e a transição $(0, -)$ em relação ao máximo da banda de valência define a energia de ionização do caso aceitador. Formalmente:

$$IE = E_{CBM} - \epsilon(+, 0); (\text{doador})$$

$$IE = \epsilon(0, -); (\text{aceitador})$$

Assim, podemos usar as equações descritas anteriormente para $\epsilon(q, 0)$ para obter uma primeira aproximação para IE , que, como veremos adiante, precisará se corrigido.

Porém, há dificuldades na determinação destas energias de ionização em sistemas 2D, pois dependem de cálculos que envolvem células carregadas e condições periódicas de contorno que englobam regiões de vácuo. Essas condições acarretam divergência no cálculo de energia. De fato, a estratégia do uso de uma contra-carga homogênea estendendo-se por todo o sistema (Jellium) falha em sistemas 2D, pois nesses casos o Jellium ocupa também o vácuo (por fazer parte da célula). A energia eletrostática de interação entre um plano carregado e o contínuo de carga na célula é proporcional a $\frac{L_z}{S}$, sendo S a área superficial onde se encontra o material 2D e L_z a altura da célula, que determina a extensão vertical da região de vácuo. Essa energia pode ainda ser corrigida [20] levando-se em conta a não uniformidade da carga no plano, o que leva a um termo independente de L_z e proporcional a $\frac{1}{\sqrt{S}}$, chamado de correção de Madelung (como essas correções entram no cálculo das energias totais, elas aparecem na forma assintótica de energia de ionização, que passa a ter um comportamento espúrio dependente das dimensões).

$$EI(S, L_z) = IE_0 + \frac{\alpha}{\sqrt{S}} + \frac{\beta}{S}L_z \quad (3.4)$$

Onde $EI(S, L_z)$ é a energia de ionização dependente do tamanho da célula (não tendo um comportamento físico), IE_0 é a energia de ionização independente do tamanho da célula (a energia de ionização real do sistema) e α e β são constantes que dependem do tipo de defeito.

Na equação (3.4), IE_0 é a quantidade física de interesse (que equivale a $E_{CBM} - \epsilon(+, 0)$ para o caso doador e $\epsilon(0, -)$ para o caso aceitador), os demais termos representam dependências com o tamanho do sistema que aparecem por artifícios do cálculo.

O resultado sugere imediatamente uma estratégia para a determinação de IE_0 e, conseqüentemente, das energias de transição de carga. Para obter o valor de IE_0 a partir da equação (3.4), faz-se um gráfico de $EI(S, L_z) \times L_z$. Comparando a equação (3.4) com a equação de primeiro grau ($y = ax + b$), as seguintes associações podem ser feitas:

$$\begin{aligned} y &\Leftrightarrow EI(S, L_z) \\ x &\Leftrightarrow L_z \\ a &\Leftrightarrow \frac{\beta}{S} \\ b &\Leftrightarrow IE_0 + \frac{\alpha}{\sqrt{S}} \end{aligned}$$

Com essas associações, é feito um ajuste linear no gráfico $EI(S, L_z) \times L_z$ para certas escolhas de S (por exemplo, células de tamanho 5x5, 6x6 e 7x7).

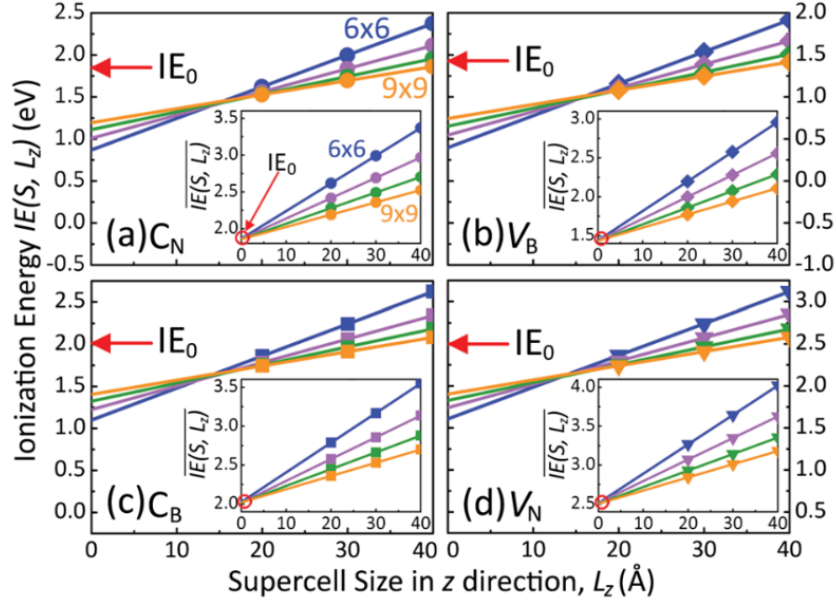


Figura 3.5 – Energia de ionização em função de L_z . Figura retirada de [19]

A partir da reta de ajuste, extrai-se o coeficiente linear do ajuste, que equivale a $IE_0 + \frac{\alpha}{\sqrt{S}}$ em cada caso. Assim, com mais de uma escolha de S , é possível encontrar IE_0 e α a partir de um sistema de equações.

O trabalho de Dan Wang et al [19] ilustra o uso dessas equações para defeitos na monocamada de BN : vacâncias de boro e nitrogênio (V_B e V_N respectivamente) e átomos de carbono substitucionais (C_B e C_N para substituição de boro e nitrogênio, respectivamente).

A figura 3.5, adaptada do trabalho desses autores, mostra gráficos de $IE(S, L_z)$ em função de L_z para áreas laterais S correspondentes a células 6×6 , 7×7 , 8×8 e 9×9 . Os “insets” ilustram a quantidade $\overline{IE}(S, L_z) = IE(S, L_z) - \frac{\alpha}{\sqrt{S}}$, que deve ser igual a $IE_0(S, L_z) + \frac{\beta}{S}L_z$. Assim, o valor procurado para IE_0 pode ser obtido como o intercepto comum no eixo vertical de $\overline{IE}(S, L_z)$ quando $L_z = 0$ que seria o mesmo de obter o valor $IE(S \rightarrow +\infty, L_z)$, pois esse limite converge para IE_0 . No entanto, da maneira mostrada é possível usar valores finitos de S (com intercepto em $L_z = 0$) no lugar do problema mais difícil de tomar o limite $S \rightarrow +\infty$.

Como resultado, os autores obtiveram valores convergidos para defeitos na monocamada de BN de $1.86eV$ para C_N , $2.03eV$ para C_B , $1.44eV$ para V_B e $2.50eV$ para V_N

4 Exemplo de Aplicação: Transição entre estados de carga para dupla vacância em SiC bidimensional

Neste capítulo, aplicaremos uma das abordagens apresentadas para a determinação dos estados de transição de carga de defeitos em um caso específico. Escolhemos a terceira abordagem, aquela baseada nos ajustes gráficos para a determinação de IE_0 , pois ela pode ser prontamente implementada com cálculos usuais de DFT. A abordagem estatística, por exemplo, envolve cálculos em que restrições na ocupação dos orbitais devem ser impostos por meio de rotinas específicas, como descrito anteriormente. Quanto ao sistema, motivados pela obtenção da monocamada de SiC descrita na introdução, optamos por investigar a vacância dupla de Si e C em SiC bidimensional. De fato, esse tipo de defeito no bulk SiC tem atraído muito interesse, pois os estados oriundos dos defeitos podem ser manipulados de forma semelhante aos qubits em diamante com vacância de nitrogênio. Outras propriedades, como operação a temperatura ambiente e modulação de comportamento com concentração de defeitos ou com mudança na orientação do defeito, têm sido usadas como motivação para a proposta desse sistema como ideal para integração entre qubits de defeito e dispositivos eletrônicos [21].

A estrutura que investigamos neste capítulo corresponde a uma “bicamada” de SiC , obtida a partir do bulk, definida como duas camadas corrugadas (superfície 0001) ligadas covalentemente e com átomos de hidrogênios saturando as ligações em ambas superfícies, como mostrado nas figuras 4.1 e 4.2, em uma vista de cima e outra de lado, respectivamente.

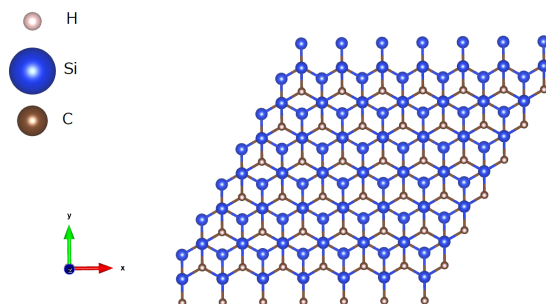


Figura 4.1 – Estrutura de SiCH (superfície 0001) sem defeito

O cálculo da estrutura eletrônica para essa bicamada de SiC fornece a estrutura de bandas mostrada na figura 4.3. Trata-se de um semiconductor de gap indireto com valor $2,9eV$. O topo da banda de valência encontra-se no ponto Gamma e o comportamento é aproximadamente parabólico. O fundo da faixa de condução, por sua vez, está situado no

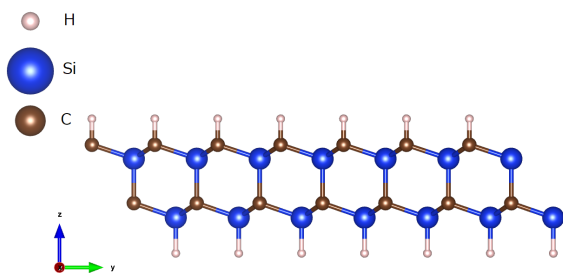


Figura 4.2 – Estrutura de SiCH (superfície 0001) sem defeito vista pela lateral

ponto M, com comportamento também parabólico

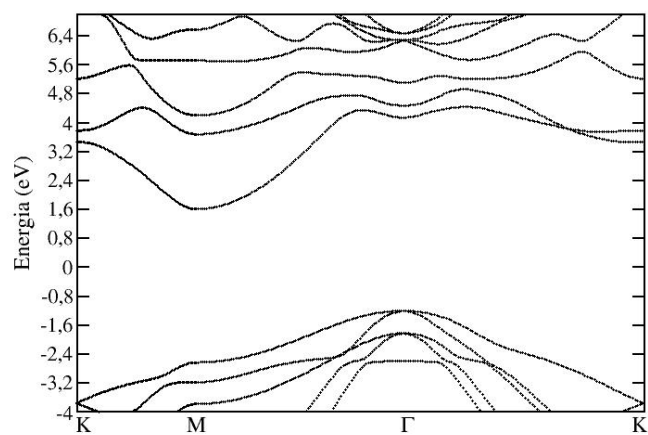


Figura 4.3 – Estrutura de bandas do *SiCH*

O defeito introduzido, a vacância $V_{Si}V_C$, que consiste na remoção do par $Si - C$, é mostrado na figura 4.4.

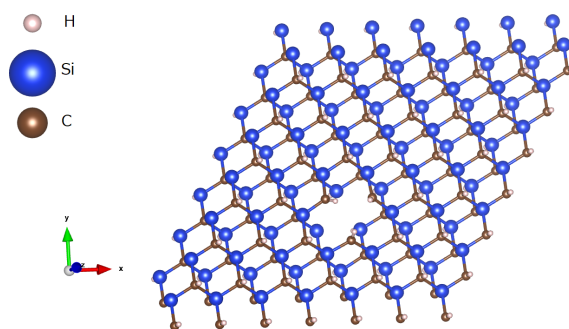


Figura 4.4 – Estrutura de SiCH (superfície 0001) com defeito $V_{Si}V_C$

Para os cálculos, empregamos o funcional PBE-GGA, pseudopotenciais de norma conservada, e uma base numérica de orbitais atômicos de alcance limitado cujos raios de corte foram definidos a partir de um valor de 0.01 Ry para o incremento na energia

de cada orbital em questão induzido por confinamento. Definimos também um critério de 0.0001 eV/Å para a maior componente de força em qualquer átomo nas relaxações estruturais. O grid de integração no espaço real foi definido com um MeshCutoff de 300 Ry, e o grid de integração no espaço recíproco por um KgridCutoff de 20 Å.

4.1 Caracterização Eletrônica

A caracterização eletrônica do sistema foi feita a partir de cálculos de estrutura de bandas. As figuras 4.5 (a)-(f) mostram os casos perfeito (sem defeito) e com defeito neutro nos painéis à esquerda e à direita, respectivamente. São mostrados três casos, correspondentes a diferentes tamanhos de células: 5x5, 6x6 e 7x7.

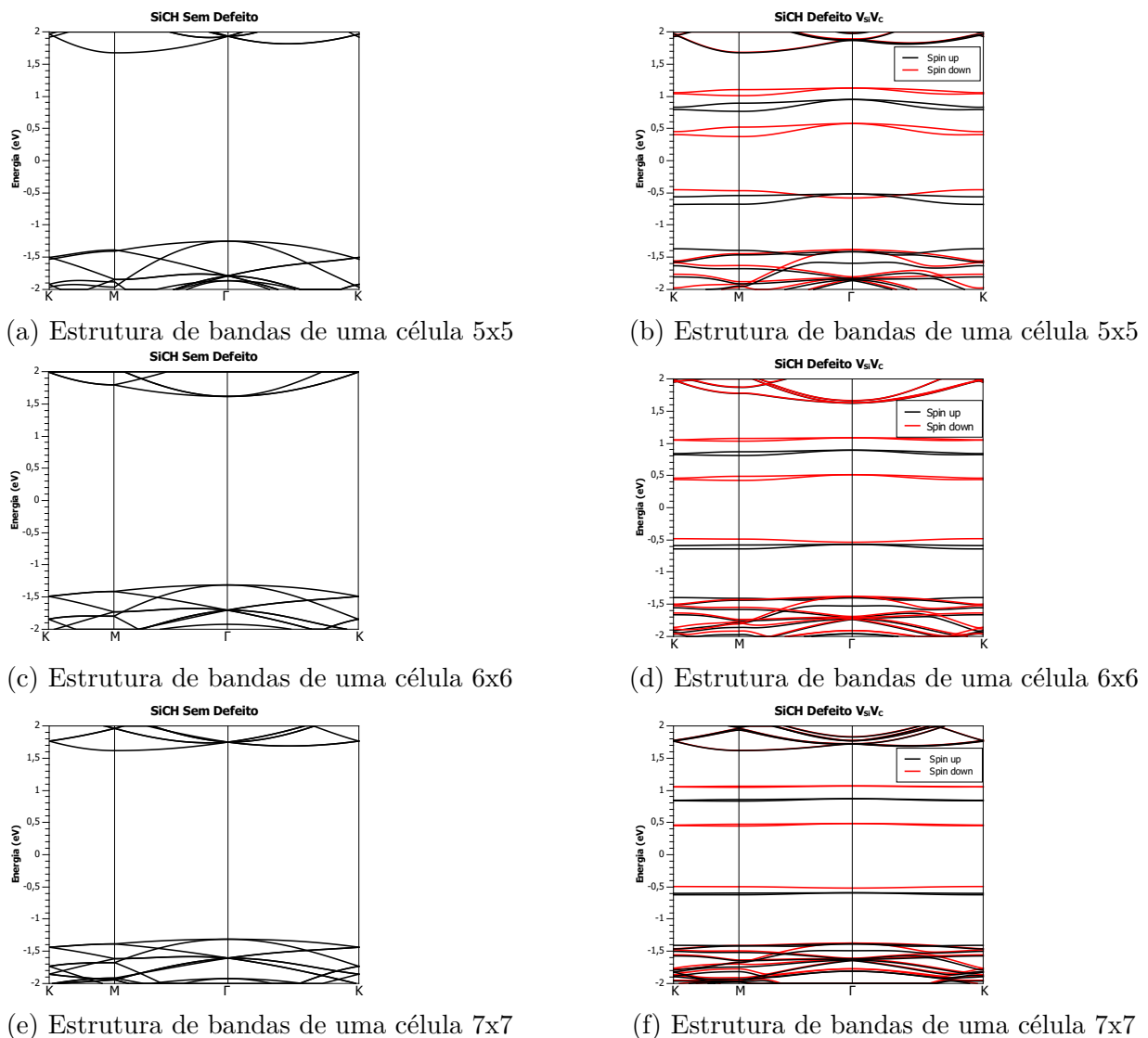
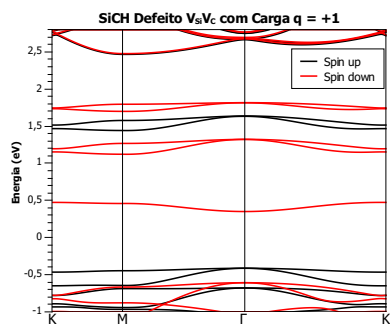


Figura 4.5 – As estruturas de bandas (a), (c) e (e) foram obtidas do *SiCH* perfeito. Já as estruturas de bandas (b), (d) e (f) foram obtidas do *SiCH* com defeito do tipo $V_{Si}V_C$

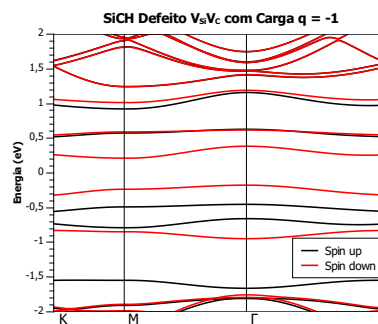
Importante notar o efeito do tamanho na caracterização do defeito neutro. A

bicamada perfeita *SiC* saturada com hidrogênio, como mencionado, é um semicondutor de gap indireto com valor de $2,9eV$. Ao utilizar supercélulas, há um efeito de rebatimento de bandas pela mudança do tamanho da zona de Brillouin que leva a um gap direto para o caso 6×6 mostrado na figura 4.5(c). O valor do gap não é alterado pelo rebatimento de bandas. Nos painéis à direita, fica claro o aparecimento de estados de defeito na região do gap, especificamente cinco conjuntos de estados, dois abaixo do nível de Fermi (definido como o zero de energia), e três acima dele. Esses estados são dependentes de spin. Como esperado, as dispersões dos estados diminuem à medida em que a célula aumenta: são praticamente nulas para 7×7 e claramente visíveis para 5×5 .

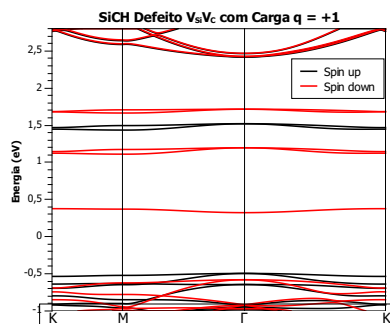
Também foi feita a caracterização eletrônica por meio de estrutura de bandas para os defeitos com a célula carregada positivamente (carga $q = +1$) e negativamente (carga $q = -1$), conforme mostra a figura 4.6(a)-(f). Nos painéis à esquerda estão as estruturas carregadas positivamente, e nos painéis à direita estão as estruturas carregadas negativamente. As considerações sobre o efeito do tamanho da célula aplicam-se da mesma maneira para este conjunto de dados.



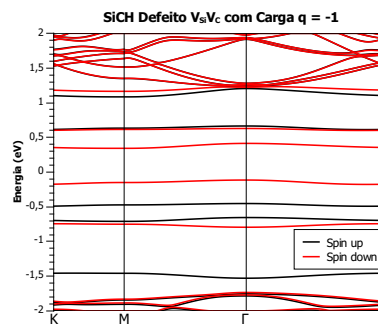
(a) Estrutura de bandas de uma célula 5x5



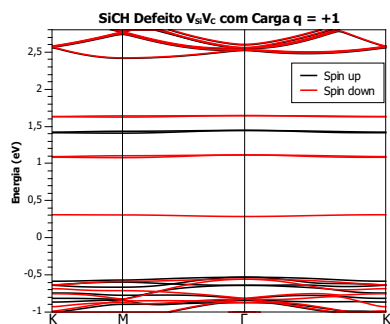
(b) Estrutura de bandas de uma célula 5x5



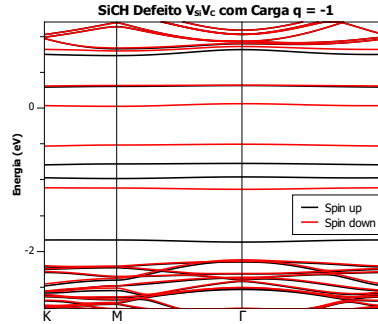
(c) Estrutura de bandas de uma célula 6x6



(d) Estrutura de bandas de uma célula 6x6



(e) Estrutura de bandas de uma célula 7x7



(f) Estrutura de bandas de uma célula 7x7

Figura 4.6 – As estruturas de bandas (a), (c) e (e) foram obtidas do *SiCH* com defeito do tipo $V_{Si}V_C$ e com a célula carregada com carga $q = +1$. Já as estruturas de bandas (b), (d) e (f) foram obtidas do *SiCH* com defeito do tipo $V_{Si}V_C$ e com a célula carregada com carga $q = -1$.

4.2 Cálculo das energias de transição

De posse dos cálculos desses sistemas, aplicamos então a terceira abordagem apresentada no capítulo anterior para a determinação da transição dos estados de carga.

Começamos pelo caso da transição entre o estado neutro e o estado de carga -1 . A quantidade $IE(S, L_z)$ corresponde a $\epsilon(0, -)$ sem a correção. Ela é dada por:

$$\epsilon(0, -) + \epsilon_{VBM} = \Delta E_{Total}(-, w) - \Delta E_{Total}(0, w)$$

Os cálculos foram feitos para células com três diferentes valores de L_z : 14.25, 24.26 e 39.26Å para célula do tamanho 5x5, 30.26 para célula do tamanho 6x6 e 37.67 para célula do tamanho 7x7. Os gráficos abaixo mostram a dependência linear entre $IE(S, L_z)$ e L_z , prevista pela equação abaixo:

$$EI(S, L_z) = IE_0 + \frac{\alpha}{\sqrt{S}} + \frac{\beta}{S}L_z$$

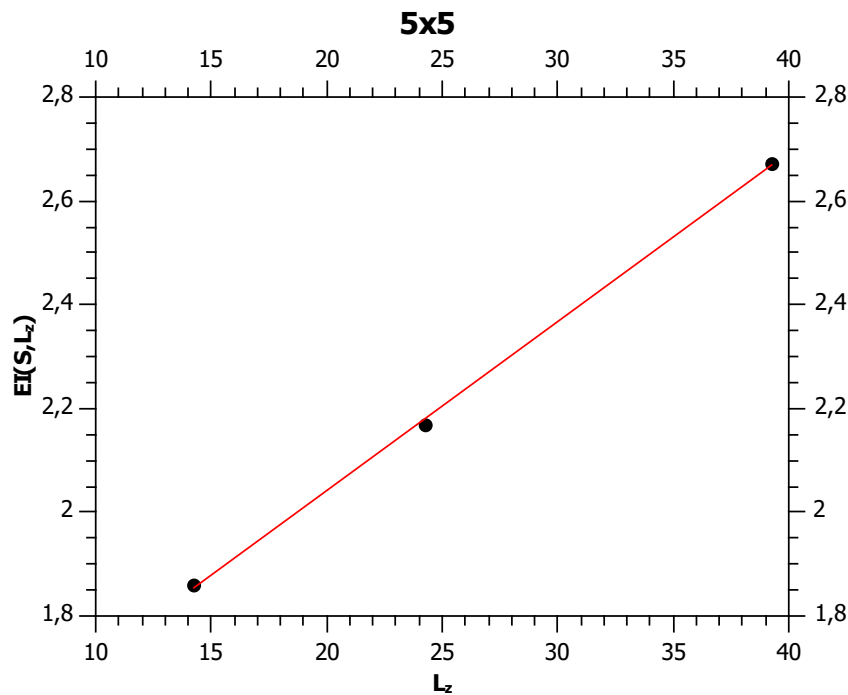


Figura 4.7 – Energia de ionização para o caso aceitador dependente do tamanho para a célula 5x5

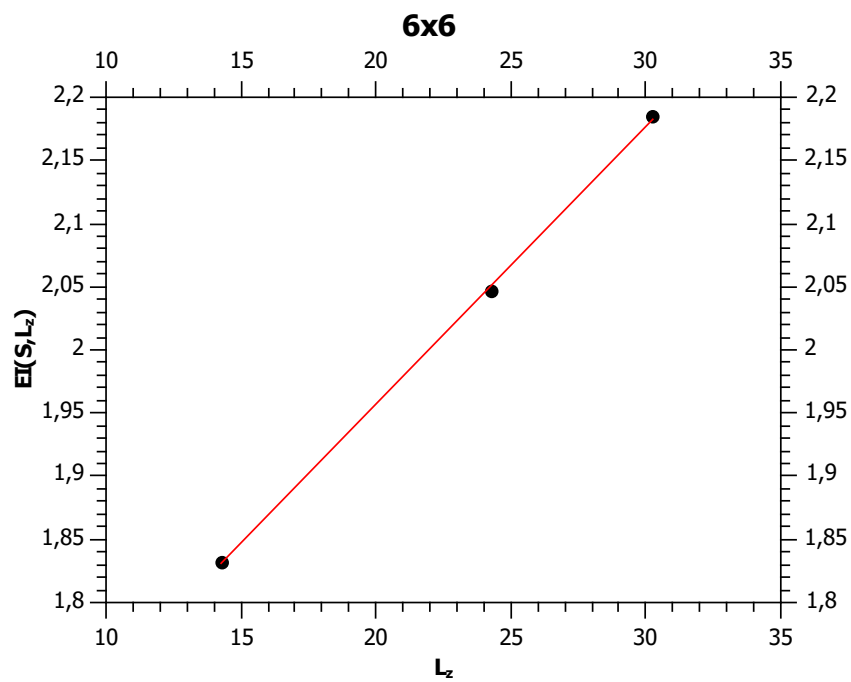


Figura 4.8 – Energia de ionização para o caso aceitador dependente do tamanho para a célula 6x6

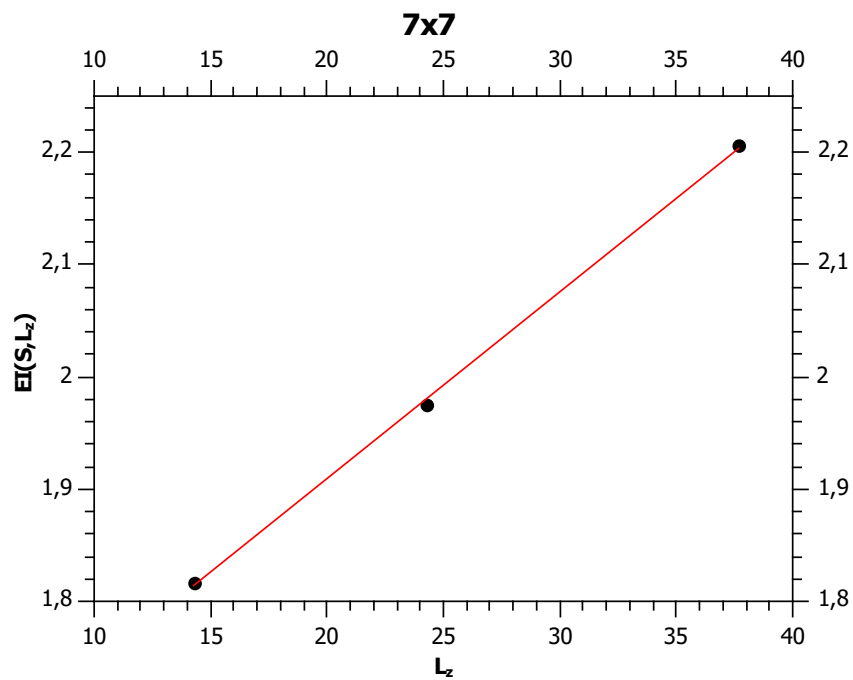


Figura 4.9 – Energia de ionização para o caso aceitador dependente do tamanho para a célula 7x7

Tamanho da célula	5x5	6x6	7x7
$IE_0 + \frac{\alpha}{\sqrt{S}}$ [eV]	1.39	1.52	1.58
Área superficial $L_z = 14.25\text{Å}$ (S) [Å^2]	208.32	299.97	408.75
Área superficial $L_z = 24.26\text{Å}$ (S) [Å^2]	208.56	299.95	408.74
Área superficial $L_z = 39.26, 30.26$ e 37.67Å respectivamente (S) [Å^2]	208.55	300.17	408.74

Tabela 1 – Valores da área superficial e do coeficiente linear obtidos para cada tamanho de célula no caso aceitador

Os interceptos das retas em cada gráfico com o eixo y fornecem, pela equação acima, $IE_0 + \frac{\alpha}{\sqrt{S}}$. Assim, há duas incógnitas, IE_0 e α . Construindo um sistema de equações com os cálculos em células maiores (que isolam os defeitos de maneira mais efetiva), isto é, para 6x6 e 7x7, obtivemos o valor $IE_0 = 1.93eV$.

Na sequência da abordagem, efetuamos cálculos análogos para o estado de carga $q = +1$. Como antes, o primeiro caso é a determinação de $IE(S, L_z)$ em função de L_z para os três tamanhos de supercélula, isto é, 5x5, 6x6 e 7x7. Para $q = +1$, como explicado anteriormente, a quantidade IE representa a energia de ionização para o caso doador, e é dada por $E_{CBM} - \epsilon(+, 0)$. As figuras 4.10, 4.11 e 4.12 mostram a dependência de IE com L_z para os três tamanhos do menor (5x5) para o maior (7x7). Mais uma vez fica evidenciado o caráter linear da relação, o que valida o modelo.

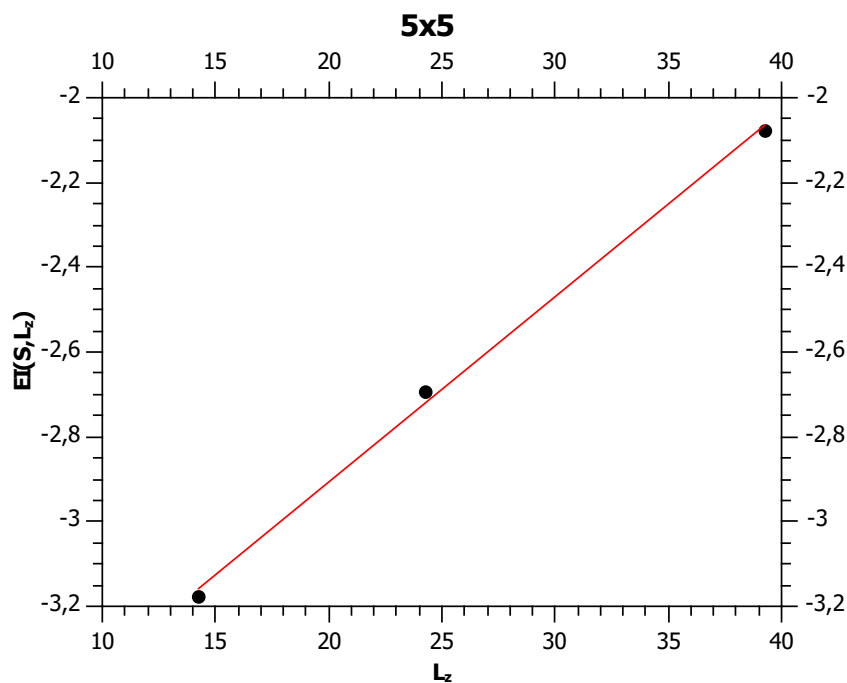


Figura 4.10 – Energia de ionização para o caso doador dependente do tamanho para a célula 5x5

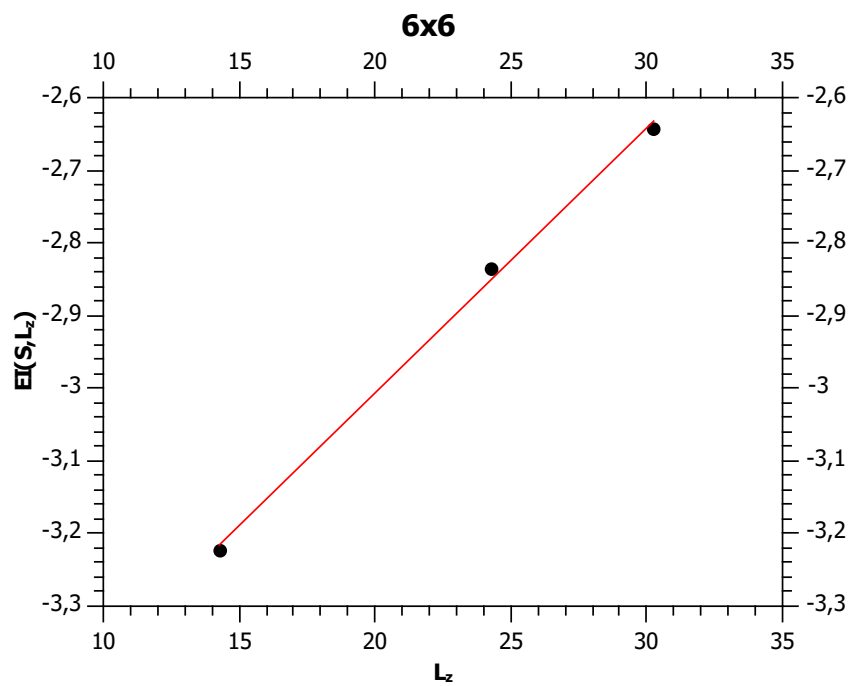


Figura 4.11 – Energia de ionização para o caso doador dependente do tamanho para a célula 6x6

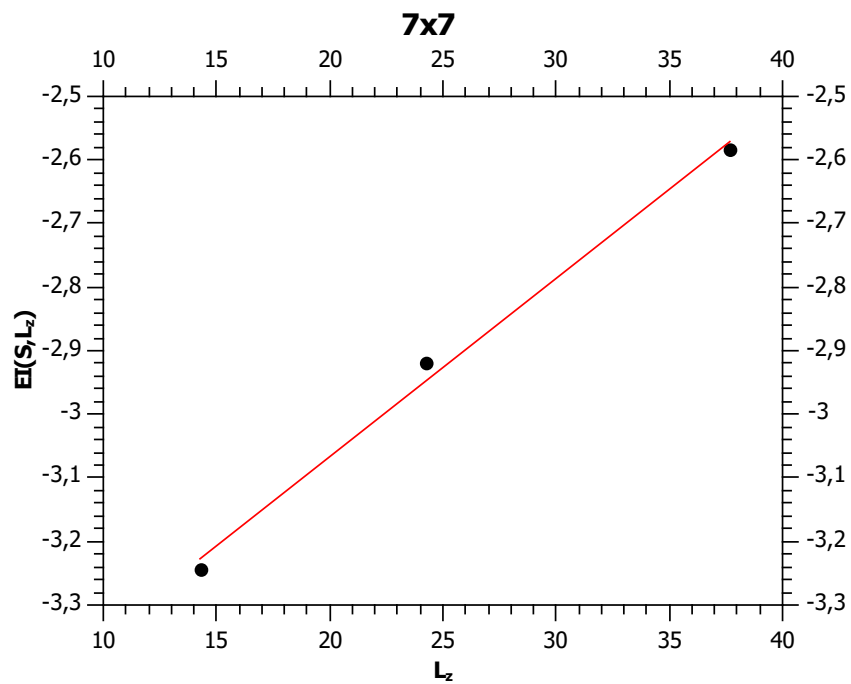


Figura 4.12 – Energia de ionização para o caso doador dependente do tamanho para a célula 7x7

Tamanho da célula	5x5	6x6	7x7
$IE_0 + \frac{\alpha}{\sqrt{S}}$ [eV]	-3.78	-3.74	-3.63
Área superficial $L_z = 14.25\text{Å}$ (S) [Å^2]	208.32	299.97	408.75
Área superficial $L_z = 24.26\text{Å}$ (S) [Å^2]	208.56	299.95	408.74
Área superficial $L_z = 39.26, 30.26$ e 37.67Å respectivamente (S) [Å^2]	208.55	300.17	408.74

Tabela 2 – Valores da área superficial e do coeficiente linear obtidos para cada tamanho de célula no caso doador

A tabela abaixo resume alguns parâmetros obtidos dos cálculos, como L_z , a área S em cada caso, e o valor do intercepto.

Com os interceptos das retas com o eixo y , foi construído o sistema de equações a partir dos cálculos das células maiores (6x6 e 7x7). Com isso, determinamos IE_0 , que corresponde à energia de ionização neste caso, isto é, à energia de transição de carga entre $q = +1$ e $q = 0$ independente de efeitos de tamanho do sistema. O valor encontrado foi de $2.98eV$.

4.3 A energia de formação em função do potencial químico

Os resultados obtidos permitem determinar a relação da energia de formação com o potencial químico eletrônico, e avaliar o efeito da correção no cálculo. Para isso, apresentamos as energias de formação dadas pelas equações:

$$\Delta H_f(q, w) = \Delta E_{Total}(q, w) - \sum_i n_i \mu_i + q(\epsilon_{VBM} + \epsilon_F)$$

$$EI(S, L_z) = IE_0 + \frac{\alpha}{\sqrt{S}} + \frac{\beta}{S} L_z$$

Na primeira equação, não há correção, na segunda, o estado de transição foi calculado como acima, isto é, a partir da correção efetuada. Os gráficos abaixo (Figuras 4.13, 4.14 e 4.15) mostram os resultados para os três tamanhos de célula considerados (5x5, 6x6 e 7x7, respectivamente).

Os estados de transição aparecem nas interseções das retas inclinadas com a reta horizontal que corresponde ao caso neutro. Fica claro o papel da correção. As linhas tracejadas indicam cálculo sem correção e linhas cheias com correção. Considerando o primeiro gráfico referente à célula 5x5, para a transição $(+, 0)$ a diferença foi de $0.20eV$ e para transição $(0, -)$ foi de $0.07eV$, considerando o segundo gráfico referente à célula 6x6, para a transição $(+, 0)$ a diferença foi de $0.25eV$ e para transição $(0, -)$ foi de $0.10eV$ e

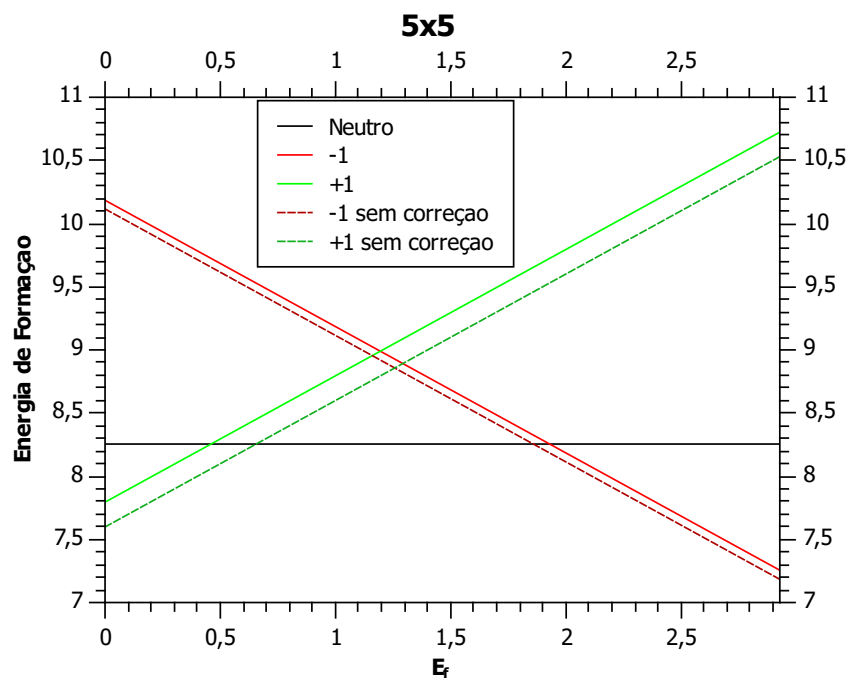


Figura 4.13 – Energia de formação para cada tipo de carga no defeito, com e sem a correção da equação (3.4) para a célula de tamanho 5x5

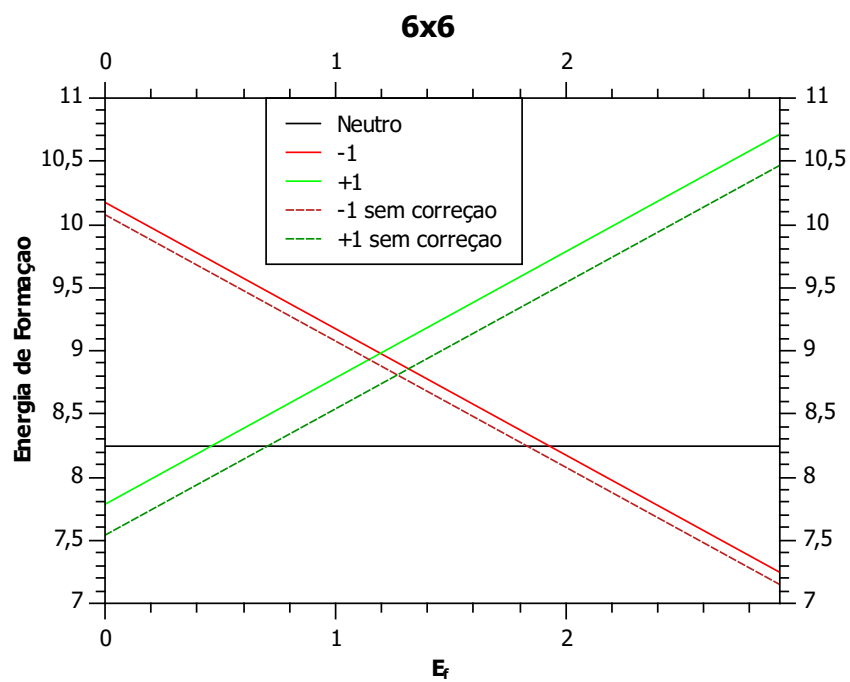


Figura 4.14 – Energia de formação para cada tipo de carga no defeito, com e sem a correção da equação (3.4) para a célula de tamanho 6x6

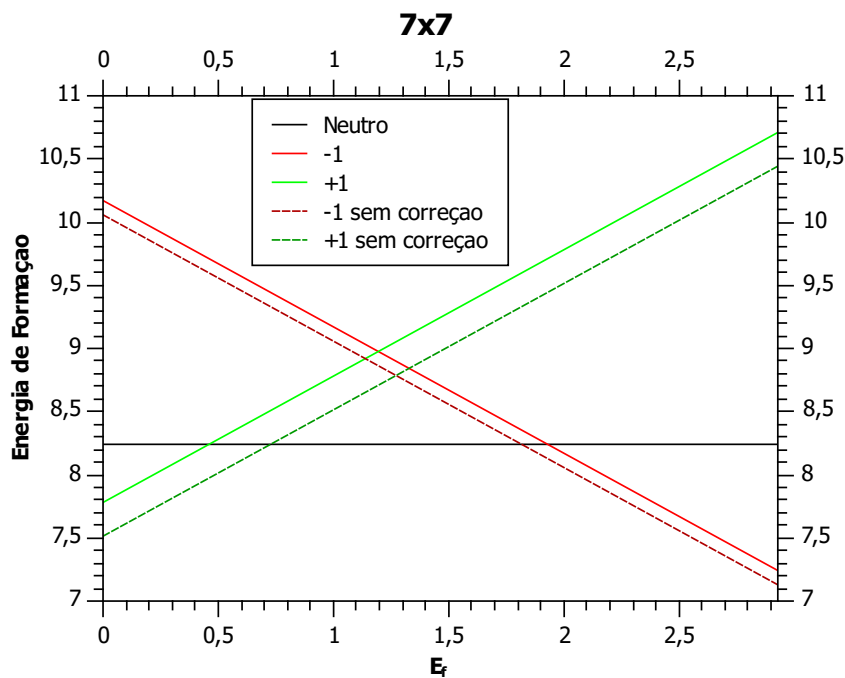


Figura 4.15 – Energia de formação para cada tipo de carga no defeito, com e sem a correção da equação (3.4) para a célula de tamanho 7×7

considerando o último gráfico referente à célula 7×7 , para a transição $(+, 0)$ a diferença foi de $0.27 eV$ e para transição $(0, -)$ foi de $0.11 eV$.

O gráfico mostra que o defeito $V_{Si}V_C$ no SiC bidimensional apresenta estabilidade para os três estados de carga: $+1$, 0 , -1 . Em particular, é mais estável nos estados de carga $+1$, 0 (neutro) e -1 , se o nível de Fermi se encontra na região dopada tipo p (nível de Fermi próximo da topo da banda de valência), na região intrínseca (nível de Fermi na região média do gap) e na região dopada tipo n (nível de Fermi próximo da banda de condução), respectivamente. Encontramos também que o defeito considerado induz polarização de spin (spin líquido) igual a $+2\mu_B$.

5 Conclusão

Nesta dissertação, investigamos o problema da determinação de energias de transição de estados de carga em defeitos construídos em materiais 2D, o que equivale ao problema do cálculo da energia de formação de defeitos carregados nesses sistemas. Primeiramente, mostramos as dificuldades inerentes quando se aplica o modelo do jellium, isto é, a divergência resultante da combinação de célula periódica, sistema carregado e existência de região de vácuo na supercélula. Discutimos algumas abordagens, como a abordagem estatística e a abordagem baseada na determinação das energias de ionização dos defeitos por meio de cálculos DFT. Em particular, aplicamos essa última abordagem ao estudo de defeitos carregados em um modelo de SiC bidimensional, considerando a dupla vacância $Si - C$ como defeito. Mostramos o algoritmo envolvido na correção, com todos os passos baseados em cálculos DFT do tipo padrão, ou seja, sem rotinas adaptadas (como rotinas de restrição em ocupações, como no método estatístico). Mostramos ainda a importância da correção: de fato, os estados de transição foram determinados e diferiam de um cálculo sem correção por $0,27eV$ para a transição $(+,0)$ e $0,11eV$ para a transição $(0,-)$.

Referências

- [1] L. Childress and R. Hanson, “Diamond nv centers for quantum computing and quantum networks,” *MRS bulletin*, vol. 38, no. 2, pp. 134–138, 2013. Citado na página 8.
- [2] D. Marcos, M. Wubs, J. Taylor, R. Aguado, M. D. Lukin, and A. S. Sørensen, “Coupling nitrogen-vacancy centers in diamond to superconducting flux qubits,” *Physical review letters*, vol. 105, no. 21, p. 210501, 2010. Citado na página 8.
- [3] A. Cobarrubia, N. Schottle, D. Suliman, S. Gomez-Barron, C. R. Patino, B. Kiefer, and S. K. Behura, “Hexagonal boron nitride quantum simulator: Prelude to spin and photonic qubits,” *ACS nano*, vol. 18, no. 34, pp. 22609–22619, 2024. Citado na página 8.
- [4] R. F. Service, “Beyond graphene,” 2015. Citado na página 9.
- [5] S. Gupta, J.-H. Yang, and B. I. Yakobson, “Two-level quantum systems in two-dimensional materials for single photon emission,” *Nano letters*, vol. 19, no. 1, pp. 408–414, 2018. Citado 3 vezes nas páginas 9, 11 e 12.
- [6] P. B. Sorokin and B. I. Yakobson, “Two-dimensional diamond—diamane: current state and further prospects,” *Nano Letters*, vol. 21, no. 13, pp. 5475–5484, 2021. Citado na página 9.
- [7] F. Cellini, F. Lavini, T. Cao, W. de Heer, C. Berger, A. Bongiorno, and E. Riedo, “Epitaxial two-layer graphene under pressure: Diamene stiffer than diamond,” *FlatChem*, vol. 10, pp. 8–13, 2018. Citado na página 9.
- [8] L. A. Chernozatonskii, P. B. Sorokin, A. G. Kvashnin, and D. G. Kvashnin, “Diamond-like c 2 h nanolayer, diamane: Simulation of the structure and properties,” *Jetp Letters*, vol. 90, pp. 134–138, 2009. Citado na página 9.
- [9] L. G. P. Martins, M. J. Matos, A. R. Paschoal, P. T. Freire, N. F. Andrade, A. L. Aguiar, J. Kong, B. R. Neves, A. B. de Oliveira, M. S. Mazzoni, *et al.*, “Raman evidence for pressure-induced formation of diamondene,” *Nature communications*, vol. 8, no. 1, p. 96, 2017. Citado na página 9.
- [10] A. P. Barboza, M. H. Guimaraes, D. V. Massote, L. C. Campos, N. M. Barbosa Neto, L. G. Cancado, R. G. Lacerda, H. Chacham, M. S. Mazzoni, and B. R. Neves, “Room-temperature compression-induced diamondization of few-layer graphene,” *Advanced Materials*, vol. 23, no. 27, pp. 3014–3017, 2011. Citado na página 9.

- [11] L. G. Pimenta Martins, R. Comin, M. J. Matos, M. S. Mazzoni, B. R. Neves, and M. Yankowitz, “High-pressure studies of atomically thin van der waals materials,” *Applied Physics Reviews*, vol. 10, no. 1, 2023. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 10.
- [12] E. M. Lee, A. Yu, J. J. de Pablo, and G. Galli, “Stability and molecular pathways to the formation of spin defects in silicon carbide,” *Nature Communications*, vol. 12, no. 1, p. 6325, 2021. Citado na página 10.
- [13] C. Polley, H. Fedderwitz, T. Balasubramanian, A. Zakharov, R. Yakimova, O. Bäcke, J. Ekman, S. Dash, S. Kubatkin, and S. Lara-Avila, “Bottom-up growth of monolayer honeycomb sic,” *Physical Review Letters*, vol. 130, no. 7, p. 076203, 2023. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 25.
- [14] P. L. Taylor and O. Heinonen, *A quantum approach to condensed matter physics*. Cambridge university press, 2002. Citado na página 14.
- [15] E. M. Diniz, “Tese de doutorado: Estudo por primeiros princípios de nanofios e aglomerados metálicos encapsulados de nanotubos de carbono,” 2010. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 16.
- [16] H.-P. Komsa and A. Pasquarello, “Finite-size supercell correction for charged defects at surfaces and interfaces,” *Physical review letters*, vol. 110, no. 9, p. 095505, 2013. Citado 3 vezes nas páginas 20, 21 e 22.
- [17] C. Freysoldt, J. Neugebauer, and C. G. Van de Walle, “Electrostatic interactions between charged defects in supercells,” *physica status solidi (b)*, vol. 248, no. 5, pp. 1067–1076, 2011. Citado na página 20.
- [18] Y.-N. Wu, X.-G. Zhang, and S. T. Pantelides, “Fundamental resolution of difficulties in the theory of charged point defects in semiconductors,” *Physical review letters*, vol. 119, no. 10, p. 105501, 2017. Citado 3 vezes nas páginas 21, 22 e 24.
- [19] D. Wang, D. Han, X.-B. Li, S.-Y. Xie, N.-K. Chen, W. Q. Tian, D. West, H.-B. Sun, and S. Zhang, “Determination of formation and ionization energies of charged defects in two-dimensional materials,” *Physical review letters*, vol. 114, no. 19, p. 196801, 2015. Citado 4 vezes nas páginas 19, 24, 25 e 27.
- [20] P. Pereira and S. Apolinario, “Madelung energy of yukawa lattices,” *Physical Review E—Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, vol. 86, no. 4, p. 046702, 2012. Citado na página 26.
- [21] W. F. Koehl, B. B. Buckley, F. J. Heremans, G. Calusine, and D. D. Awschalom, “Room temperature coherent control of defect spin qubits in silicon carbide,” *Nature*, vol. 479, no. 7371, pp. 84–87, 2011. Citado na página 28.