

# INVESTIGAÇÃO TEÓRICA DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DA SUPERFÍCIE C(100)(2X1):H USANDO DFT



Revista  
**Desafios**  
Artigo Original  
Original Article  
Artículo Original

*Theoretical Investigation of Structural and Electronic Properties of C(100)(2x1):H Surface using DFT*

*La investigación teórica de propiedades estructurales y electrónicas de superficie C(100)(2X1): H utilizando DFT*

Regina Lelis de Sousa<sup>\*1</sup>

<sup>1</sup> Curso de Física e Laboratório de Pesquisa em Materiais para Aplicações em Dispositivos Eletrônicos (LABMADE), Universidade Federal do Tocantins, Unidade Cimba, Campus de Araguaína, Araguaína, TO, Brasil.

\*Correspondência: Laboratório de Pesquisa em Materiais para Aplicações em Dispositivos Eletrônicos (LABMADE), Universidade Federal do Tocantins, Av. Paraguai, s/n, Esquina com Uxiramas, Setor Cimba, Araguaína, Tocantins, Brasil. CEP:77.824-838. e-mail rlsousa@uft.edu.br.

Artigo recebido em 14/01/2017. Aprovado em 30/01/2017. Publicado em 06/03/2017.

## RESUMO

Superfícies de diamante têm sido objeto de investigação devido às suas interessantes propriedades. Na última década, o interesse por estas superfícies passivadas têm aumentado significativamente devido à possibilidade de novas aplicações quando funcionalizadas com materiais orgânicos. O entendimento das interessantes propriedades dos materiais híbridos resultantes tem sido foco de debate. Como um primeiro passo no estudo destes sistemas, o objetivo deste trabalho é apresentar uma descrição detalhada das propriedades estruturais e eletrônicas do cristal de diamante e da superfície monohidrogenada, C(100)(2x1):H, utilizando Teoria do Funcional Densidade (DFT) com o método de ondas planas e pseudopotenciais ultrasuaves. Os resultados obtidos para o cristal de diamante e a superfície monohidrogenada estão em excelente acordo com os dados experimentais e teóricos para os funcionais de troca e correlação testados. Como principal resultado, nossos dados mostram que uma correta descrição das propriedades eletrônicas é alcançada quando a superfície é modelada com fatias com espessura de pelo menos dez camadas atômicas. Esta informação será valiosa e é o primeiro passo para futuras simulações dos sistemas híbridos envolvendo superfície monohidrogenada.

**Palavras-chave:** *Superfícies Hidrogenadas de Diamante, Teoria do Funcional da Densidade, Estrutura Eletrônica.*

## ABSTRACT

Diamond surfaces have been the subject of a great deal of attention due to the very interesting properties. In the last decade, these systems have been extensively studied because they can be used in several exciting and innovative technological applications when functionalized with organic materials. In this point, the focus of the is to understand the new properties of hybrid material. As a first step on the investigation of hybrid systems, we starting a theoretical investigation of the structural and electronic properties of the diamond crystal e also of the monohydride diamond surface, C(100)(2x1):H, using a Density Functional Theory (DFT) with plane wave method and ultrasoft pseudopotential approximation. Our results obtained for both, diamond cristal and C(100)(2x1):H surfaces are in good agreement with experimental and theoretical data for these systems. The conclusions to be drawn from all our results is that, in order of ensure the correct description of electronic properties of monohydride surface, we must using a slab with at least ten atomic layers. This information is crucial and it is important on the theorectical modeling of hybrid systems on the future.

**Keywords:** *Monohydride Diamond Surface, Density Functional Theory, Electronic structure.*

## RESUMEN

*Superfícies de diamante han sido objeto de investigación debido a sus propiedades interesantes. En la última década, el interés en estas superficies pasivadas han aumentado significativamente debido a la posibilidad de nuevas aplicaciones cuando funcionalizado con materiales orgánicos. La comprensión de las propiedades interesantes de los materiales híbridos resultantes han sido objeto de debate. Como primer paso en el estudio de estos sistemas, el objetivo de este trabajo es presentar una descripción detallada de las propiedades estructurales y electrónicas de diamante de cristal y la superficie monohidrogenada, C (100) (2x1): H utilizando la teoría funcional de la densidad (DFT) con el método de ondas planas y pseudopotenciales ultrasuaves. Los resultados para el cristal de diamante y la superficie monohidrogenada están en excelente acuerdo con los datos experimentales y teóricos probados para el intercambio y correlación funcional. El principal resultado, nuestros datos muestran que una descripción correcta de las propiedades electrónicas se logra cuando la superficie está modelada con gruesas rebanadas de al menos diez capas atómicas. Esta información será valiosa y es el primer paso para futuras simulaciones de sistemas híbridos que involucran monohidrogenada superficie.*

**Palabras clave:** diamante hidrogenado de superficie, Teoría Funcional de Densidad, estructura electrónica.

## INTRODUÇÃO

Diamante tem sido um extensivamente estudado e suas propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas têm sido bem descritas e extensivamente discutidas na literatura. Boa condutividade térmica, transparência óptica (a partir de UV a IR), elevada estabilidade mecânica, alta dureza e resistência à corrosão são destaques (SZUNERITS, 2008). Devido ao desenvolvimento de técnicas que permitem obtenção de superfícies deste material com boa qualidade, muitas características das superfícies de diamante também têm sido investigadas. Nos últimos anos, a descoberta de que é possível obter e/ou controlar propriedades específicas das superfícies por meio de processos de funcionalização com orgânicos permitiram uma nova era tecnológica (TEPLYAKOV, 2013). Atualmente, pode-se utilizar materiais orgânicos e as superfícies em novas aplicações nunca antes cogitadas para cada um destes materiais. As possibilidades são vastas porque a versatilidade das moléculas orgânicas é surpreendente e também porque já temos conhecimento sólido e entendemos bem as propriedades dos semicondutores tradicionais. O resultado é produzir novas aplicações que não são possíveis explorando cada um dos materiais individualmente (TEPLYAKOV, 2013; WONG, 2013; CUCINOTTA, 2008; CALDAS, 2007;

CALZOLARI, A., 2006; GALÁR, 2014; GALÁR, 2011). Está claro que o processo de se ajustar e controlar as propriedades das superfícies por meio da interação com materiais orgânicos (TEPLYAKOV, 2013) é fascinante: biosensores, sensores, dispositivos fotovoltaicos e muitas outras aplicações tecnológicas se beneficiam de processos de funcionalização. Recetemente, pesquisadores da Universidade de Praga (TEPLYAKOV, 2013) mostraram que a deposição eletroquímica de polipirrol sobre cristais de diamante hidrogenado produzia mudanças na fotoluminescência do diamante bem como na camada de orgânico. Surpreendentemente, mostrou-se que o efeito é reversível e tem origem eletrônica. Foi proposto que o efeito pode ter aplicações em controle elétrico de centros de cor em diamante e também em conversão de energia, o que torna estes sistemas muito mais interessantes além, é claro, do ponto de vista de ciência básica.

Especialmente por serem biocompatíveis, as superfícies de diamante são de especial interesse quando a aplicação são biosensores (CATERINO, 2014). Uma das preocupações é qual das superfícies de diamante deve ser utilizada para se obter sucesso, uma vez que devido aos processos de reconstrução, uma variedade de diferentes arranjos atômicos e, conseqüentemente, diferentes superfícies podem ser

crescidas. As superfícies são extremamente reativas devido à presença de ligações pendentes e, para evitar contaminações, é fundamental que sejam manuseadas em ambiente de ultra-alto-vácuo, situação incompatível com o uso de química molhada, que é um procedimento adequado para funcionalização com moléculas orgânicas (TEPLYAKOV, 2013; SZUNERITS, 2008; CATERINO, 2014). Uma solução adequada é a passivação da superfície com H, eliminando as ligações pendentes e deixando-as muito menos reativas e adequadas para uso fora do ambiente de ultra alto vácuo (HAMZA, 1990). Após a hidrogenação, se o plano de clivagem for o (100), três reconstruções comumente encontradas são: C(100)(1x1):H, C(100)(2x1):H e C(100)(3x1):H e algumas variações destas estruturas (SILVA, 2009; HAMZA, 1990, FURTHMULLER, 1995). Superfície C(111)(1x1):H é obtida quando o plano de clivagem é o (111). Estas superfícies de diamante passivadas são, na maioria dos trabalhos publicados, o substrato empregado para ancoragem de orgânicos e produção de dispositivos híbridos.

O objetivo deste artigo é investigar computacionalmente a superfície de diamante monohidrogenada, C(100)(2x1):H utilizando métodos de primeiros baseados na Teoria do Funcional Densidade. Serão discutidas as propriedades estruturais e eletrônicas dos nossos modelos para esta superfície. O que se objetiva apresentar aqui é um passo inicial para o futuros estudos computacionais de sistemas híbridos obtidos a partir da funcionalização das superfícies de diamante com orgânicos visando aplicações como biosensores e fotovoltaicos.

## MATERIAIS E MÉTODOS

A obtenção das propriedades estruturais e eletrônicas das superfícies de diamante se fez por meio de cálculos de primeiros princípios, resolvendo a equação de Schrödinger. O método de solução é baseado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT –

Density Functional Theory) (HOHENBERG e KOHN, 1964; KOHN, W. SHAM, L. J. 1965), empregando a tradicional metodologia de Kohn-Sahm (KS), conforme implementado no programa de domínio público Quantum-Espresso (*opEn Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization ou PWSCF – Plane Wave Self-Consisted Field*) (GIANNOZZI et al, 2009). Empregou-se duas aproximações para a energia de troca e correlação ( $E_{xc}$ ): aproximação local com parametrização de Perdew e Zunger (Local Density Approximation) (CERPELEY e ALDER, 1980; PERDEW e ZUNGER, 1981) e aproximação generalizada com o gradiente (GGA – Generalized Gradient Approximation) (PERDEW, BURK e ERNZERHOF, 1996) com parametrização de Perdew-Burke-Ernzerhof. Funções de base tipo ondas planas (PW) foram empregadas para a representação matemática dos orbitais de KS. Neste caso, é interessante utilizar pseudopotenciais para tratar os elétrons mais internos e evitar nós das funções de onda que elevariam e muito a energia de corte das funções de base. Optou-se pelo uso de pseudopotenciais ultra-suaves ou de Vanderbilt com o intuito de obter eficiência computacional necessária para simulações de sistemas multieletrônicos e na presença de regiões de vácuo, como no caso das superfícies. Apenas 4 elétrons de valência do átomo de C foram tratados explicitamente.

O procedimento de Monkhorst-Pack foi empregada para gerar conjuntos de pontos k no espaço recíproco por meio da amostragem dentro da Zona de Brillouin (BZ). Posteriormente discutiremos a metodologia de escolha da quantidade de pontos ks adequados para descrição de cada um dos sistemas investigados.

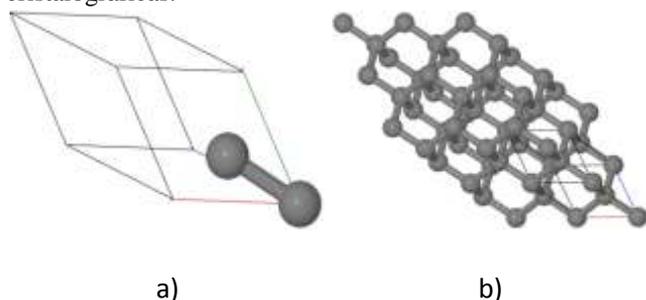
Em todas as simulações, o critério de convergência do procedimento de auto-consistência (SCF – Self-Consistent Field) foi de  $1 \times 10^{-8}$  Ry. Em cálculos envolvendo otimizações de geometria,

considerou-se que a estrutura estava minimizada se as forças interatômicas estivessem menores que  $1 \times 10^{-4}$  Ry/Bohr.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

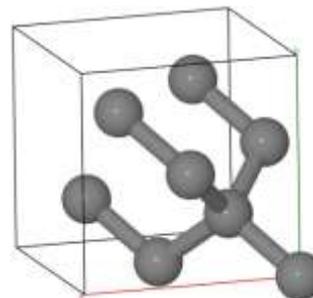
O primeiro passo na investigação das superfícies de diamante é o estudo do cristal. O diamante bulk é formado por átomos de C cada um deles ligados a 04 vizinhos. O cristal perfeito de diamante pode ser modelado por uma estrutura denominada diamante (o nome da estrutura é uma referência a este material. Si e Ge são outros dois materiais que também se cristalizam nesta estrutura). Nas simulações, empregou-se uma célula unitária contendo 02 átomos na base de uma rede de bravais FCC (rede cúbica de face centrada – do inglês Face Centered Cubic). Os átomos têm posições:  $(0, 0, 0)a$  e  $(0.25, 0.25, 0.25)a$ , sendo  $a$  o parâmetro de rede do cristal (KITTEL, 2006). Nas Figuras 1(a) e 1(b) apresentam-se as imagens para a célula primitiva e também a translação de 3 células unitárias em cada uma das direções cristalográficas do diamante.

**Figura 1.** Cristal de diamante. Em (a) é mostrada a célula unitária primitiva empregada nas simulações computacionais. Em (b) vê-se a mesma célula unitária, mas com translações periódicas nas três direções cristalográficas.



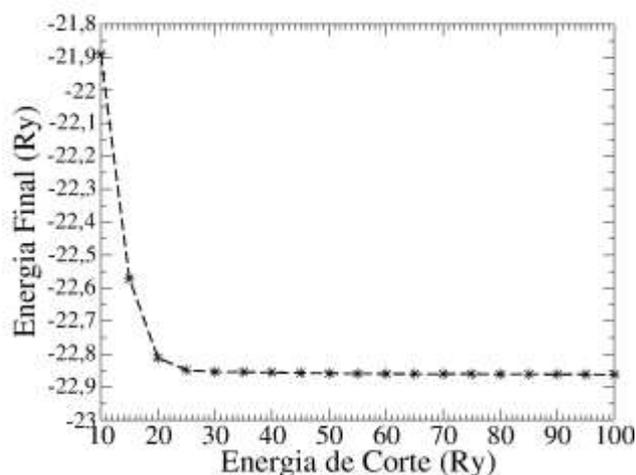
Para comparação, a célula convencional está na Figura 2.

**Figura 2.** Célula Convencional para o cristal de diamante.



Inicialmente, foram realizados cálculos de otimização estrutural mantendo o parâmetro de rede da célula unitária fixo no valor experimental de  $3,57 \text{ \AA}$  (KAISER e BOND, 1959) e utilizando uma grade de  $8 \times 8 \times 8$  para gerar os pontos ks empregando a metodologia de MK (excluiu-se o ponto Gamma). A variação da energia total em função da variação da energia de corte da expansão em ondas planas pode ser visualizada na Figura 3. Cada um dos pontos do gráfico corresponde a um cálculo de otimização de geometria no qual o corte da densidade eletrônica do espaço real foi fixado em 10 vezes o valor da energia de corte da base de ondas planas. A energia de corte da base assumiu valores entre 10 e 100 Ry com passo de 5 Ry.

**Figura 3.** Energia Total (Ry) em função da variação da energia de corte da base de ondas planas (Ry) para a célula unitária da figura 1(a).



Conclui-se da Figura 3 que a energia de corte de 45 Ry (com corte da densidade de cargas no espaço real de 450 Ry) é suficiente para descrever adequadamente a estrutura do cristal de diamante e também será empregado nos cálculos envolvendo

superfícies. Com esta informação, já é possível iniciar o procedimento de procura pelo parâmetro de rede otimizado para a metodologia empregada aqui.

Os valores otimizados de parâmetros de rede estão resumidos na Tabela 1 e comparados aos resultados experimentais, com os quais estão em excelente acordo. As diferenças relativas não ultrapassam 1%. Os demais parâmetros estruturais também estão em acordo com a previsão da literatura.

**Tabela 1.** Caso necessário podem expandir a imagem para além das colunas. Dado experimental para o parâmetro de rede retirados da referência (HOLLOWAY, 1991) e dados para distância e ângulos interatômicos de (KITTEL, 2006). (\*Previsão teórica para C com hibridização tipo  $sp^3$ .)

	Calculado	Expt.	Dif. (%)
$a_{LDA}$ (Å)	3,5298	3,5671	1,05
$a_{GGA}$ (Å)	3,5701	3,5671	0,08
$d_{C-C-LDA}$ (Å)	1,5284	1,54	0,75
$d_{C-C-GGA}$ (Å)	1,5459	1,54	0,38
Ângulo (°)	109,47	109,47*	0

As propriedades eletrônicas do cristal de diamante já são bem conhecidas e há uma vasta literatura sobre o assunto. Dados experimentais e teóricos para largura da banda de valência, gap direto e gap indireto estão comparados aos nossos resultados na Tabela 2.

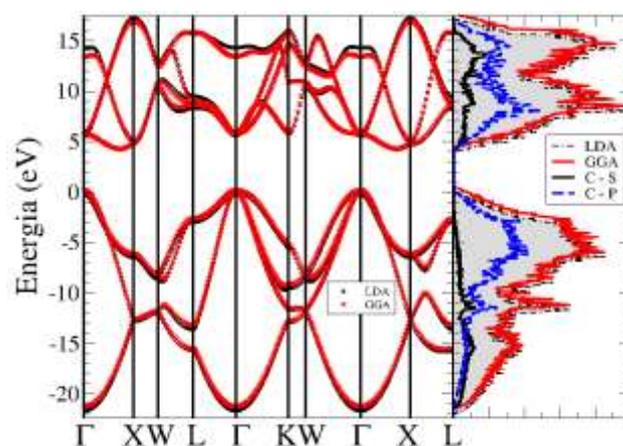
**Tabela 2.** Propriedades eletrônicas do diamante: largura da banda de valência ( $\Delta E_{val}$ ), gap direto ( $E_{gap}^{dir}$ ) e gap indireto ( $E_{gap}^{ind}$ ) comparados com resultados experimentais (HYBERTSEN, 1986) e teóricos (HYBERTSEN, 1986).

	$\Delta E_{val}$	(eV)	$E_{gap}^{ind}$	$E_{gap}^{dir}$
			(eV)	(eV)
<b>LDA</b>	21,911		4,0161	5,364
<b>GGA</b>	21,47		4,1119	5,538
<b>Expt.<sup>a</sup></b>	24,2; 21,0 ( $\pm 1$ )		5,48	7,3
<b>Teor.<sup>b</sup></b>	23,0		5,60	7,50

Considerando-se que a DFT é uma teoria de estado fundamental, os resultados estão em bom

acordo com dados teóricos e experimentais. A concordância entre nossos resultados e outros dados teóricos DFT é excelente e a diferença é muito menor que a obtida quando comparamos com os resultados teóricos de cálculos GW listados na Tabela 2. A estrutura de bandas, a densidade de estados (DOS) e sua respectiva projeção sobre os estados s e p de um dos átomos de C estão na Figura 4. Resultados LDA estão em preto e GGA em vermelho e são muito parecidos.

**Figura 4.** Estrutura de bandas e DOS (densidade total de estados) para o cristal de diamante. A projeção da DOS (PDOS) para um dos átomos de C também foi inserida. O zero na escala de energia corresponde ao topo da banda de valência.



Observa-se o que o topo da banda de valência (ver zero na escala de energia) está em Gamma e o fundo da banda de condução encontra-se na linha Gamma-X (próximo ao ponto X – para valores numéricos, ver Tabela 2). Analisando-se a PDOS, está claro que a contribuição majoritária dos estados P do C está no topo da banda de valência.

Tendo analisado o cristal de diamante, é possível modelar a superfície. O foco será a superfície obtida da clivando da direção cristalográfica (100) do cristal e, conseqüentemente, deixando cada átomo exposto da superfície sem 2 átomos vizinhos. A instabilidade produzida pelas ligações não saturadas (conhecidas como *dangling bonds*) conduz à formação de novas ligações (não existentes no cristal) e a superfície reconstrói. O processo é muito

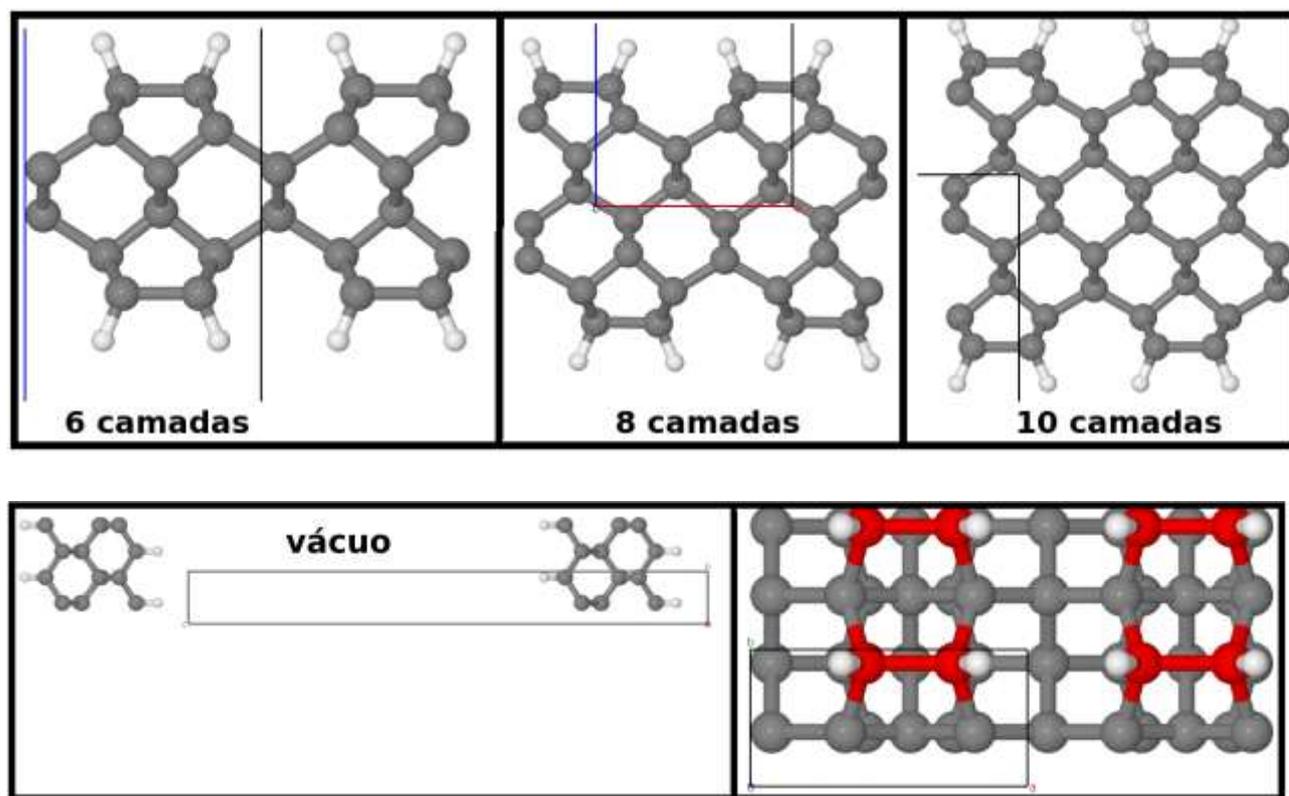
complicado e há várias geometrias possíveis. Uma das estruturas geradas é denominada C(100) 2x1, na qual cada um dos átomos de superfície se aproxima do vizinho e há formação de dímeros e saturação de uma das ligações pendentes de cada átomo de C. A superfície resultante é metálica (SCHOLZE, 1996) e os dímeros são extremamente reativos. Todavia, se o processo de obtenção da superfície ocorre na presença de H a reconstrução C(100)(2x1):H, C(100)(1x1):H e C(100) (3x1):H e outras estruturas são possíveis (SILVA, 2009). Todos os resultados apresentados aqui referem-se à superfície monohidrogenada, C(100)(2x1):H e para simulá-la computacionalmente, emprega-se o modelo de fatias. Uma fatia consiste basicamente de uma fatia do cristal que contém um número de camadas suficiente para descrever a reconstrução da superfície e também o ambiente de bulk separada de sua imagem periódica por uma camada de vácuo. Os parâmetros de rede da célula unitária da fatia são dados por:  $\sqrt{2}a \times \sqrt{2} a/2 \times c$ , sendo a o parâmetro de rede do cristal (ver Tabela 1 para os valores de a calculados com LDA e GGA) e c a direção do vácuo. Para evitar interação entre uma superfície e sua imagem periódica na direção c, utilizou-se uma camada de vácuo de com espessura de  $\approx 15 \text{ \AA}$  (ver Figura 5). Com a mudança da célula unitária, a uma nova grade 4x8x1 foi usada para gerar os pontos ks empregando a metodologida de MK (incluiu-se o ponto Gamma). Uma questão importante

é espessura ideal da fatia e para investigar tal questão, construiu-se fatias contendo 6, 8 e 10 camadas atômicas (ver Figura 5). Distâncias interatômicas para os dímeros e para C—H estão listadas na Tabela 3. Há excelente acordo com os dados experimentais e teóricos e os maiores desacordos estão associados à fatia de 6 camadas. O excelente acordo com os dados da literatura também foi averiguado para os demais parâmetros estruturais.

**Tabela 2.** Distância interatômica para os dímeros e para aligação C – H na superfície C(100)(2x1):H modelada por fatias contendo 6, 8 e 10 camadas atômicas e calculadas com GGA e LDA. Dados experimentais (rotulado por Expt.<sup>a</sup>, WANG, 1999), de cálculos teóricos Tight Binding (rotulado por Teor.<sup>b</sup>, SILVA, 2009) e DFT-GGA (rotulado por Teor.<sup>c</sup>, YU, 2004).

	C – H	H – H
<b>6 - LDA</b>	1,65	1,10
<b>6 - GGA</b>	1,63	1,10
<b>8 - LDA</b>	1,61	1,10
<b>8 - GGA</b>	1,62	1,10
<b>10 - LDA</b>	1,60	1,10
<b>10 - GGA</b>	1,62	1,10
<b>Expt.<sup>a</sup></b>	1,60	--
<b>Teor.<sup>b</sup></b>	1,62	1,11
<b>Teor.<sup>c</sup></b>	1,62	1,10

**Figura 5.** Na região superior temos imagem das fatias formadas por 6, 8 e 10 camadas de C. Na região inferior visualiza-se a fatia e sua imagem periódica na direção c, evidenciando a região de vácuo e também uma visão frontal (dímeros estão em vermelho).



Para discutir sobre as propriedades eletrônicas da superfície  $C(100)(2 \times 1):H$ , tabelamos os valores de gap de energia e também apresentamos a relação de dispersão (ver Figura 6 a) e figura 7) e densidade de estados (ver Figura 6 b)).

**Tabela 3.** Valores para gaps direto e indireto de energia para a  $C(100)(2 \times 1):H$  modelada por fatias contendo 6, 8 e 10 camadas atômicas. Dados experimentais de fotoemissão (HAMZA, 1990) e teóricos Tight Binding (SILVA, 2009) foram inseridos para comparação.

	$E_{\text{gap}}^{\text{ind}}$ (eV)	$E_{\text{gap}}^{\text{dir}}$ (eV)
6 - LDA	4,20	3,52
6 - GGA	3,97	3,33
8 - LDA	3,59	3,53
8 - GGA	3,36	3,30
10 - LDA	3,29	--
10 - GGA	3,07	--
Expt. <sup>a</sup>	4,30	--
Teor. <sup>b</sup>	6,50	--

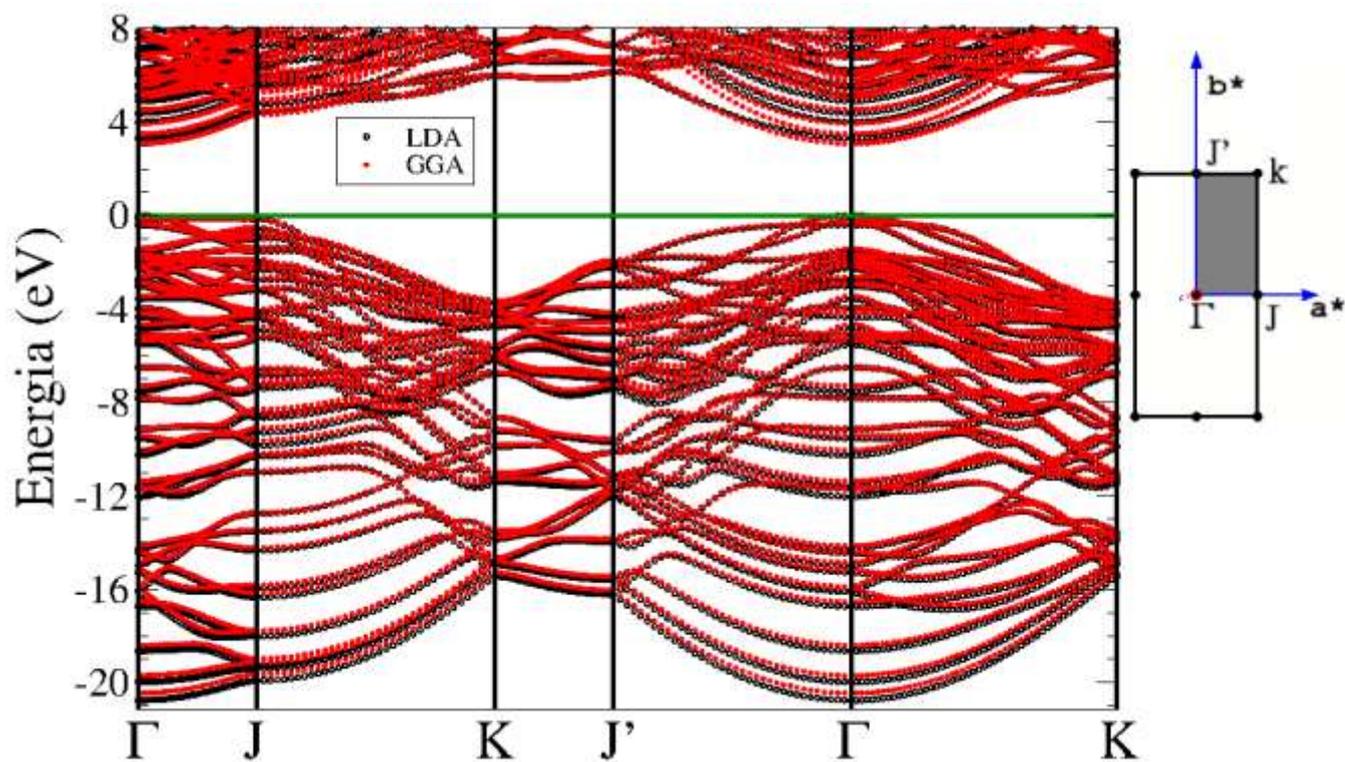
A relação de dispersão calculada com os funcionais de LDA e GGA são semelhantes, o que se conclui observando a Figura 6a). Em acordo com dados experimentais de fotoemissão (HAMZA, 1990), a superfície monohidrogenada não é metálica e não temos estados eletrônicos na região de gap. Chamamos a atenção que não esperamos concordância quantitativa entre nossos cálculos e os resultados experimentais para gap de energia porque precisamos aplicar correções à DFT, o que fogia ao escopo do trabalho.

Dados da DOS (Figura 6b)), evidenciam que o topo da banda de valência tem contribuição dos átomos de C dos dímeros e também daqueles situados no interior da fatia (rotulados por miolo). Especificamente, na região próxima ao gap, temos predominância dos estados eletrônicos p dos átomos de C, em situação semelhante à encontrada para o cristal (ver Figura 4). Os estados eletrônicos dos

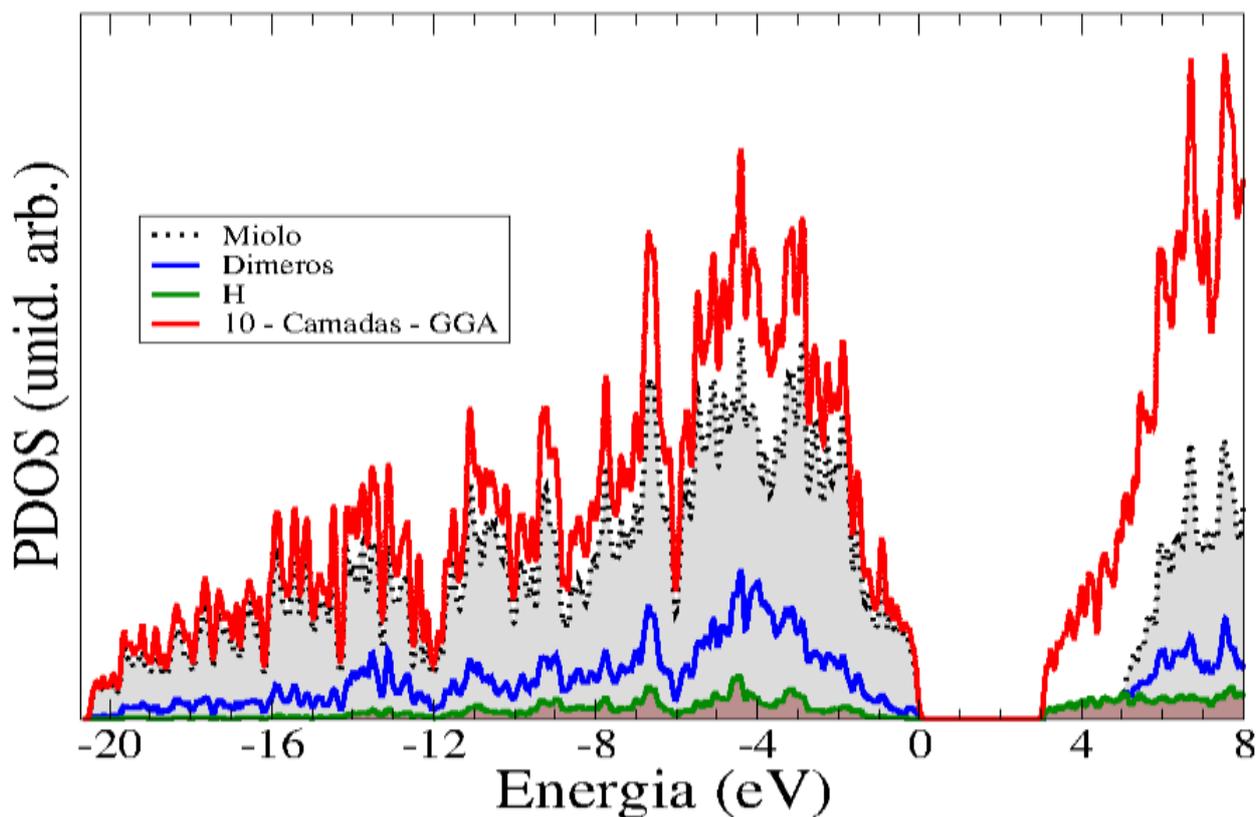
átomos de H estão deslocalizados por toda a banda de valência, mas não alcançam o topo, iniciando contribuição significativa apenas a 1,5 eV abaixo do topo da banda de valência. A situação é oposta aquela observada para o fundo da banda de condução, onde

observamos contribuição significativa do H. Estas características estão em acordo com resultados teóricos de tight binding e DFT da literatura (SILVA, 2009; FURTHMULLER, 1995) e também com dados experimentais (HAMZA, 1990).

**Figura 6.** Para a superfície C(100)(2x1):H modelada por uma fatia de 10 camadas apresentamos em a) a estrutura de bandas (LDA e GGA) e em b) a densidade de estados (GGA) com as respectivas projeções sobre os átomos dos dímeros, H e átomos entre a segunda e nona camadas atômicas da fatia são mostradas. O zero de energia foi deslocada para coincidir com o topo da banda de valência.



a)



b)

Na Figura 7, comparamos as relações de dispersão para fatias contendo 6 e 8 camadas os dados calculados para a fatia de 10 camadas. A visualização ficou restrita a uma pequena região do espaço recíproco mostrado na Figura 6a) para que fosse possível evidenciar a diferença de comportamento nas regiões próximas aos pontos Gamma e J. Analisando as imagens, vemos que apenas para as fatias contendo 6 e 8 camadas, o topo da banda de valência está no ponto J e não em Gamma. Como consequência, a modelagem com fatias menos espessas nos faz concluir que a superfície monohidrogenada teria gap indireto (ver Tabela 3), em desacordo com os resultados teóricos ( FURTHMULLER, 1995; DAVIDSON, 1993). O que se conclui é que, apesar da geometria está bem descrita pelas 03 fatias investigadas, as propriedades eletrônicas apontam que devemos utilizar a fatia com no mínimo 10 camadas, garantindo a correta descrição das propriedades eletrônicas.

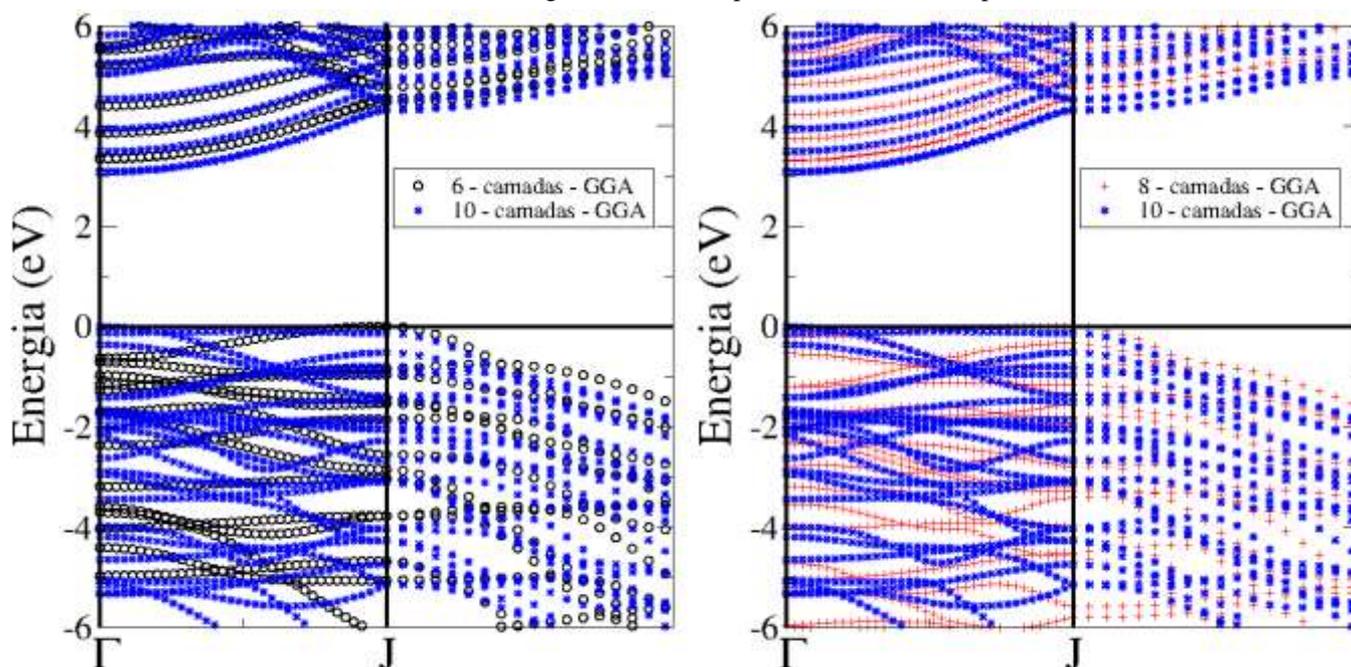
DOI: <http://dx.doi.org/10.20873/uft.2359-3652.2017v4n1p104>

## CONCLUSÃO

As propriedades estruturais e eletrônicas do cristal de diamante e da superfície monohidrogenada, C(100)(2x1):H foram estudadas utilizando método de primeiros princípios baseado na Teoria do Funcional Densidade com metodologia de espaço recíproco. Nossos resultados estão em excelente acordo com os dados experimentais e teóricos para estes sistemas. Especificamente para a superfície monohidrogenada, mostramos que nossa metodologia só descreve adequadamente as propriedades eletrônicas se uma fatia com espessura mínima de 10 camadas é utilizada para modelar a superfície. Este resultado é fundamental e é o primeiro passo para que se possa iniciar investigações de sistemas híbridos orgânico - superfícies de diamante.

Revista Desafios – v. 04, n. 1, 2017

**Figura 7.** Comparação entre a estrutura de bandas (GGA) para a superfície C(100)(2x1):H modelada por fatias contendo 6, 8 e 10 camadas atômicas. O zero de energia foi deslocada para coincidir com o topo da banda de valência.



## AGRADECIMENTO

Suporte financeiro do INEO-CNPq (Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica) e o acesso aos recursos computacionais do CENAPAD-SP/UNICAMP (Centro de Processamento de Alto Desempenho de Campinas) foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

---

A autora declara não haver qualquer potencial conflito de interesses referente a este artigo.

---

## REFERÊNCIAS

CATERINO, R., CSIKI, R., WIESINGER, M., SACHSENHAUSER, M., STUTZMANN, M., GARRIDO, J. A. CATTANI, A., Organophosphonate Biofunctionalization of Diamond Electrodes. *Appl. Mater. Interfaces*, v. 6, p. 13909, 2014.

CALDAS, M. J., CALZOLARI, A. e CUCINOTTA, C. S. Trimming Si surfaces for molecular electronics. *J. Appl. Phys.*, v. 101, p. 081719, 2007.

CALZOLARI, A., RUINI, A., MOLINARI, E. e CALDAS, M. J., Surface nanopatterning through styrene adsorption on Si(100). *Phys. Rev. B*, v. 73, p. 125420, 2006.

CERPELEY, D. M. e ALDER, B. J. *Phys. Rev. Lett.*, v. 45, p. 566, 1980.

CUCINOTTA, C. S., RUINI, A., MOLINARI, E., PIGNEDOLI, C. A., CATELLANI, A. and CALDAS, M. J. Competitive Chemisorption of Bifunctional Carboxylic Acids on H:Si(100): A First-Principles Study. *J. Phys. Chem. C*, v. 112, p. 10167, 2008.

DAVIDSON, B. N. e PICKETT, W. E. Tight-binding study of hydrogen on the C(111),C(100), and C(110) diamond surfaces. *Phys. Rev. B*, v. 49, p. 11253, 1993.

FURTHMULLER, J. H. e KRESSE, G. Dimer reconstruction and electronic surface states on clean and hydrogenated diamond (100) surfaces. *Phys. Rev. B*, v. 53, p. 7334, 1995.

GALÁR, P., CERMÁK, J., MALÝ, P., KROMKA, A. e REZEK, B., Electrochemically grafted polypyrrole changes photoluminescence of electronic states inside nanocrystalline diamond. *J. Appl. Phys.*, v. 116, p. 223103, 2014.

GIANNOZZI, BARONI, P., S., BONINI, N., CALANDRA, M., CAR, R., CAVAZZONI, C., CERESOLI, D., CHIAROTTI, G. L., COCCIONI, M., DABO, I., DAL CORSO, A., DE GIRONCOLI, S., FABRIS, S., FRATESI, G., GEBAUER, R., GERSTMANN, U., GOUGOUSSIS, C., A. KOKALJ, M. LAZZERI, L. MARTIN-SAMOS, N. MARZARI, F. MAURI, R.

- MAZZARELLO, S. PAOLINI, A. PASQUARELLO, L. PAULATTO, C. SBRACCIA, S. SCANDOLO, SCLAUZERO, G., SEITSONEN, A. P. A. SMOGUNOV, P. UMARI e WENTZCOVITC, R. M.. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 21, n. 39, p. 395502, 2009.
- HAMZA, A. V., GLENN, D. K. e STULEN, R. H. Hydrogen chemisorption and the structure of the diamond C(100)-(2 x 1) surface. **Surf. Sci.**, v. 237, p. 35, 1990.
- HOHENBERG, P. e KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Phys. Rev. B**, v. 136, p. 864, 1964.
- HOLLOWAY, H., HASS, K. C., TAMOR, M. A., ANTHONY, T. R. e BANHOLZER, W. F. Isotopic dependence of the lattice constant of diamond. **Phys. Rev. B**, v. 44, p. 7123, 1991.
- HYBERTSEN, M. S. e LOUIE, S. G. Electron correlation in semiconductors and insulators: Band gaps and quasiparticle energies. **Phys. Rev. B**, v. 34, p. 5390, 1986.
- KAISER, W. e BOND, W. L. Nitrogen, A Major Impurity in Common Type I Diamond. **Phys. Rev.**, v. 115, p. 857, 1959.
- KITTEL, C. **Introdução à Física do Estado Sólido**. 8ª ed., LTC, 598 p. 2006.
- KOHN, W. e SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlations Effects. **Phys. Rev.**, v. 140, p. A1133, 1965.
- PERDEW, J. P. e ZUNGER, A. **Phys. Rev. B**, v. 23, p. 5048, 1981.
- PERDEW, J. P., BURKE, K. e ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Phys. Rev. Lett.**, v. 77, p. 3865, 1996.
- REZEK, B., CERMÁK, J., KROMKA, A., LEDINSKÝ, M., HUBÍK, P., MARES, J. J., PURKRT, A., CIMROVÁ, V., FEJFAR, A. e KOCKA, A., Synthesis, structure, and opto-electronic properties of organic-based nanoscale heterojunctions. **Nanoscale Research Letters**, v. 6, p. 238, 2011.
- SCHOLZE, A., SCHIMIDT, W. G., KACKELL, P. e BECHSTEDT, F. Diamond (111) and (100) surface: ab initio study of the atomic and electronic structure. **Materials Science and Engineering B**, v. 37, p. 158, 1996.
- SILVA, R. R., Estudo Teórico do Comportamento Térmico de Superfícies de Diamante (100) Monohidrogenadas. **Dissertação de Mestrado-USP**, São Paulo, 2009.
- SZUNERITS, S. e BOUKHERROUB, R., Different strategies for functionalization of diamond surfaces. **J. Solid State Electrochem.**, v. 12, p. 1205, 2008.
- TEPLYAKOV, A. V. and BENT, S. F. Semiconductor surface functionalization for advances in electronics, energy conversion, and dynamic systems. **J. Vac. Sci. Technol. A**, v. 31, p. 050810, 2013.
- WANG, Y. M., WONG, K. W., LEE, S. T., NISHITANI-GAMO, M. SAKAGUCHI, I., LOH, K. P. e ANDO, T. Surface structure of C(100)-(2x1)-H studied by a quantitative LEED analysis. **Phys. Rev. B**, v. 59, p. 10347, 1999.
- WONG, K. T., TANSKANEN, J. T. e BENT, S. F. Formation of stable nitrene surface species by reaction of adsorbed phenyl isocyanate at the Ge(100)-2x1 surface. **Langmuir**, v. 29, p. 15842, 2013.
- YU, Y., GU, C. Z., XU, L. F. e ZHANG, S. B. Ab initio structural characterization of a hydrogen-covered diamond (001) surface. **Phys. Rev. B**, v. 70, p. 125423, 2004.