

Rafael Rodrigues Barbosa

**Investigação das Propriedades Estruturais e  
Eletrônicas do Silício *Bulk* Utilizando Métodos  
de Primeiros Princípios**

Brasil

2013



Rafael Rodrigues Barbosa

**Investigação das Propriedades Estruturais e Eletrônicas  
do Silício *Bulk* Utilizando Métodos de Primeiros  
Princípios**

Monografia apresentada como parte dos pré-requisitos para obter o título de Licenciado em Física.

Fundação Universidade Federal do Tocantins – UFT

Curso de Licenciatura em Física

Orientador: Dra. Regina Lélis de Sousa

Brasil

2013

---

Rafael Rodrigues Barbosa

Investigação das Propriedades Estruturais e Eletrônicas do Silício *Bulk* Utilizando Métodos de Primeiros Princípios/ Rafael Rodrigues Barbosa. – Brasil, 2013-75 p. : il. (algumas color.) ; 30 cm.

Orientador: Dra. Regina Lélis de Sousa

Trabalho de Conclusão de Curso – Fundação Universidade Federal do Tocantins – UFT

Curso de Licenciatura em Física, 2013.

1. Física da Matéria Condensada. 2. Simulação Computacional de Materiais utilizando métodos *Ab-initio*. I. Orientadora Dra. Regina Lélis de Sousa II. Fundação Universidade Federal do Tocantins IV. Título Graduação

CDU 02:141:005.7

---

Rafael Rodrigues Barbosa

**Investigação das Propriedades Estruturais e Eletrônicas  
do Silício *Bulk* Utilizando Métodos de Primeiros  
Princípios**

Monografia apresentada como parte dos pré-requisitos para obter o título de Licenciado em Física.

---

**Dra. Regina Lélis de Sousa**  
Orientadora

---

**Profa. Dra. Liliana Yolanda Ancalla  
Dávila**  
Membro 1

---

**Prof. Dr. Luis Juracy Rangel Lemos**  
Membro 2

Brasil  
2013



# Agradecimentos

Queria agradecer a minha orientadora Prof. Dra. Regina, pela paciência e auxílio durante todo o processo de execução desta monografia, é uma pessoa admirável da qual considero mais que professora, uma amiga. Não posso deixar de agradecer aos que contribuíram para a minha formação professores(as): Liliana Dávila, Nilo Sotomayor, Luís Antonio Cabral, Jaime Zanolla, L. Juracy R. Lemos, Rogério Carneiro. Aos meus colegas que me acompanharam nesse período: Carpeggiane (Kepler), Maria Auxiliadora (M. Nova), Maria Elizamar (M. Old), Neurivan (Pioneiro), Lino, Bismarck. Agradeço todos os amigos(as) que me apoiaram nessa jornada, Paloma A. Terris, Jakeline Bastos, Hugo Vitor de Gurupi, Alana Cruz e Lucyllia Trindade. A minha família, que esteve sempre comigo.



*“Alguns homens vêem as coisas como são,  
e dizem Por quê? Eu sonho com as coisas que nunca foram  
e digo Por que não?”. (Geroge Bernard Shaw)*



# Resumo

O cristal de silício, objeto de investigação deste trabalho, um semicondutor tradicional, é a base da indústria de componentes elétricos e eletrônicos atuais. Sem dúvida é um dos materiais com maior impacto tecnológico e econômico para a economia mundial. Por isso, talvez seja um dos sistemas cristalinos mais investigados do ponto de vista teórico ou experimental. Neste trabalho, que tem por principal objetivo uma introdução à área de estudo de propriedades de materiais utilizando método de primeiros princípios, investigamos as propriedades estruturais e eletrônicas do cristal de Si. A metodologia empregada para a solução do problema de muitos corpos foi a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), um método *ab initio* para solução da equação de Schrodinger. Todos os resultados foram obtidos com o pacote computacional de domínio público denominado *Quantum Espresso* ou *PWSCF*. Discutimos sobre as consequências das diferentes aproximações, que são fundamentais para a solução do problema de muitos corpos nos resultados obtidos. Especificamente, focamos nas consequências das diferentes aproximações para o termo de troca e correlação do funcional da densidade, sem dúvida uma das áreas de maior atividade de pesquisa atualmente. Nossos resultados para as propriedades estruturais e eletrônicas do Si estão em bom acordo com os dados experimentais e corroboram com a importância da área de simulação de materiais.

**Palavras-chaves:** Física da Matéria Condensada. Simulação Computacional de Materiais utilizando métodos *Ab-initio*. Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Sistemas cristalinos. Si *bulk*.



# Abstract

There is a substantial interest in the investigation of Si bulk because it is traditionally used in the construction of the most integrated circuits used in consumer electronics and plays an important role in the modern industry. Therefore, Si bulk is one of the most investigated systems either experimental or theoretical point of view. The prime purpose of this work is to offer an introduction to the area of ab initio simulation of materials properties and to do that, we present a theoretical investigation of the structural and electronic properties of Si bulk. Our methodology is based on Density Functional Theory (DFT) as implemented in the open source code Quantum Espresso (or PWSCF). Most of the discussion in this work focuses on the influence of exchange correlation approximation on the properties obtained for this semiconductor. All results obtained achieve good agreement with experimental data and corroborate the ability to describe, at the atomistic scale, the quantum mechanical behavior of materials.

**Key-words:** "Condensed Matter Physics. Computational Simulation of Materials using Ab-initio methods. Density Functional Theory (DFT). Crystalline systems. Si bulk."



# Sumário

<b>Introdução</b> . . . . .	<b>15</b>
<b>1 Estrutura Cristalina</b> . . . . .	<b>17</b>
1.1 Disposição periódica de átomos . . . . .	17
1.2 Vetores de Translação . . . . .	17
1.3 Célula Unitária . . . . .	18
1.3.1 Célula de Wigner-Seitz . . . . .	18
1.4 Tipos fundamentais de Redes . . . . .	19
1.4.1 Redes Bidimensionais . . . . .	20
1.4.2 Redes Tridimensionais . . . . .	20
1.5 Exemplos de Estruturas Cristalinas . . . . .	21
1.5.1 Estrutura do Diamante . . . . .	21
1.5.2 Estrutura do Sulfeto de Zinco . . . . .	23
<b>2 Difração de Ondas Por Cristais e Rede Recíproca</b> . . . . .	<b>25</b>
2.1 Lei de Bragg . . . . .	25
2.2 Rede Recíproca . . . . .	26
2.2.1 Zonas de Brillouin . . . . .	27
2.2.1.1 Rede Recíproca para a SC . . . . .	27
2.2.1.2 Rede Recíproca para a BCC . . . . .	27
2.2.1.3 Rede Recíproca para a FCC . . . . .	27
2.2.1.4 Rede Recíproca para a diamante . . . . .	28
<b>3 Elétrons nos Sólidos: Teoria das Bandas de Energia</b> . . . . .	<b>31</b>
3.1 Gás de Elétrons Livres em uma e três dimensões . . . . .	31
3.2 Modelo do Elétron Quase Livre . . . . .	34
3.2.1 Aproximação da Rede Vazia . . . . .	36
3.2.2 Potencial Fraco ou Gás de elétrons quase-livres . . . . .	37
3.3 Metais, Isolantes e Semicondutores . . . . .	38
3.4 Semicondutores . . . . .	39
<b>4 Teoria da Densidade Funcional (DFT)</b> . . . . .	<b>45</b>
4.1 Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	45
4.2 Teoria do Funcional da Densidade (DFT) . . . . .	46
4.3 Equação de Kohn-Sham . . . . .	47
4.4 O Funcional de Troca e Correlação $E_{xc}$ . . . . .	49

4.5	Métodos da DFT . . . . .	50
4.5.1	Bases de Ondas Planas - PW ( <i>Plane Waves</i> ) . . . . .	51
4.5.2	Método Monkhorst e Pack (MK) . . . . .	51
4.6	Pseudopotenciais . . . . .	52
4.6.1	Pseudopotenciais de norma conservada . . . . .	55
4.6.2	Pseudopotenciais Ultra Suaves ( <i>Ultrasoft</i> ou de Vanderbilt) . . . . .	55
<b>5</b>	<b>Investigação das Propriedades Estruturais e Eletrônicas do Silício <i>Bulk</i></b> . . .	<b>57</b>
<b>6</b>	<b>Conclusão</b> . . . . .	<b>71</b>
	<b>Referências</b> . . . . .	<b>73</b>

# Introdução

O silício (Si) é um elemento químico de número atômico 14 e pertencente ao grupo do carbono da Classificação Periódica dos Elementos. É o segundo elemento mais abundante em combinação com outros elementos e participa da constituição de 27,8% da crosta terrestre. Só perde em abundância para o oxigênio. A grande maioria das rochas, solos, areias e terras são compostas de silício ou das várias formas de sílica pura ou impura, ou ainda de silicatos.

Em sua forma cristalina é muito duro e pouco solúvel. Devido à sua estrutura peculiar, a qual iremos investigar nesta monografia, o silício é extremamente importante na indústria de componentes elétricos e eletrônica, como semicondutor. Toda a indústria de microeletrônica atual tem este material como base, sendo que este elemento está presente como componente fundamental em circuitos integrados, microprocessadores e transistores. Talvez a imagem que resume a importância deste semicondutor seja a de um transistor ou uma junção pn ver figura 1. A sua importância econômica, tecnológica e o impacto deste material na vida das pessoas é gigantesco. Para se ter uma idéia, pode-se contabilizar, por exemplo, o valor de mercado das empresas situadas na região conhecida como Vale do Silício. No entanto, sua aplicação vai além da eletrônica. O Si é bastante usado

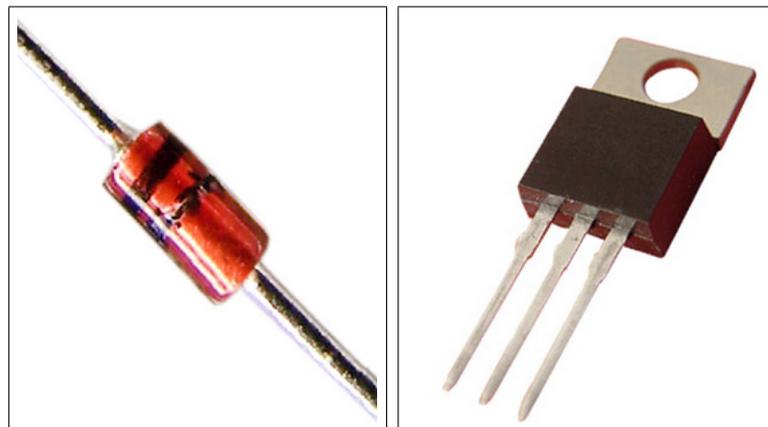


Figura 1 – Em (a) Lado direito uma aplicação da junção PN Diodo (b) E no lado esquerdo um transistor

Fonte: <http://www.fazano.pro.br/>

na indústria metalúrgica como agente redutor e na produção de ligas de aços, latões e bronzes. Também é utilizado para construção de materiais especiais para operação em altas voltagens. Na forma de sílica (areia), é usado na fabricação de materiais refratários, dentre outras aplicações em materiais.

Nos propusemos a investigar as propriedades estruturais e eletrônicas do Si *Bulk*, utilizando uma metodologia de primeiros princípios ou *ab-initio*. Os nomes fazem menção

ao fato de que os cálculos não utilizarão de dados empíricos e não trabalharemos com parametrizações. Resolveremos a equação de Schrodinger para um sistema de muitas partículas e sujeito potencial cristalino. Naturalmente que técnicas específicas deverão ser empregadas. Os resultados aqui discutidos foram baseados na Teoria do Funcional da Densidade - DFT (Density Functional Theory) - que está entre os mais populares e versáteis métodos de simulação computacional de materiais disponíveis em Física da matéria condensada. Não há exageros em afirmar que esta técnica constitui o estado da arte da simulação computacional de materiais. Desde os teoremas fundamentais de 1964 e 1965, nos quais se baseia a DFT, a simulação computacional de materiais foi elevada a um novo patamar.

Originalmente esta monografia foi concebida para ser um texto guia para estudantes interessados em simulação computacional de materiais cristalinos utilizando DFT. Assim sendo, o texto constará de detalhes que não são encontrados na literatura e que normalmente não são descritos em trabalhos da área. O objetivo é ser um guia prático, ou seja, um tutorial.

Para simulação do cristal de Si é fundamental entender as propriedades dos sistemas cristalinos e como modelá-las. A pergunta fundamental é o que acontece a um elétron quando este está sob ação de um potencial periódico. Para responder a estas questões, os capítulos 1, 2 e 3 fazem uma breve introdução à Física do estado sólido. Nestes capítulos conceitos fundamentais tais como célula unitária, espaço recíproco, zonas de Brillouin, potenciais periódicos e a origem da região de energia proibida além da diferença entre metais, isolantes e semicondutores é discutida em detalhes.

As metodologias empregadas para a solução do problema de muitos corpos, os fundamentos do formalismo da DFT e a metodologia DFT são objetos de discussão do capítulo 4. Neste capítulo, apresentamos em detalhes a solução do sistema de partículas interagentes os teoremas fundamentais para a solução da equação de Schrodinger utilizado o método de primeiros princípios. Discussões sobre funções de base tipo ondas planas e tratamento de elétrons de caroço através da metodologia de pseudopotenciais são abordados.

No capítulo 5, iremos apresentar nossos resultados da exploração das características estruturais e eletrônicas do Silício, tais como parâmetro de rede, distâncias interatômicas, bandas de energia, densidade de cargas e a Projeção da Densidade de Estados (PDOS), utilizando DFT. Avaliaremos o efeito das diferentes aproximações para o termo de troca e correlação no funcional da densidade. Especificamente analisaremos resultados obtidos com os funcionais LDA (Local Density Approximation) e GGA (Generalized Gradient Approximation). Apresentaremos também os detalhes da utilização do pacote computacional de domínio público *Quantum-Espresso* ou *PWSCF* que utilizamos como ferramenta para a realização dos cálculos. Por fim, no capítulo 6 serão apresentadas nossas considerações finais.

# 1 Estrutura Cristalina

Este capítulo será dedicado à discussão sobre a estrutura cristalina. Definiremos cristais e introduziremos a nomenclatura que será utilizada durante todo o restante do texto. O estudo dos sólidos é de fundamental importância para entendimento do comportamento dos elétrons em materiais que exibem estrutura periódica. Introduziremos aqui as ferramentas necessárias para estudo e modelagem destes sistemas.

## 1.1 Disposição periódica de átomos

No século XVIII, R. J. Haüy havia elaborado a hipótese de que os cristais fossem constituídos por pequenos blocos uniformes repetidos periodicamente nas três dimensões, entretanto o que marcou decisivamente o estudo da Física do Estado Sólido, foi um artigo intitulado "Interference Effects with Rontgen Rays", apresentado na Academia Bávara de Ciências em Munich em 1912 e de autoria de Friedrich e Knipping ([LAUE M.; KNIPPING, 1912](#)). Eles obtiveram sucesso em gravar numa placa fotográfica o padrão de difração de raios X e isso alavancou os estudos de materiais cristalinos e das propriedades eletrônicas destes materiais.

Um cristal ideal é construído pela repetição infinita de uma mesma estrutura elementar. Em muitos cristais, a unidade estrutural é representada por um conjunto de átomos ou por um grupo de moléculas. A estrutura de todos os cristais pode ser descrita em termos de uma rede com um grupo de átomos ligados a cada ponto da rede. Este grupo é denominado base, ele se repete no espaço para formar a estrutura cristalina. ([KITTEL, 2006](#))

## 1.2 Vetores de Translação

Geralmente todos os cristais possuem uma propriedade em comum: simetria translacional em três dimensões. Assim sendo, a estrutura cristalina é constituída pela definição de um conjunto de pontos que se repetem no espaço e a estes pontos associam-se uma base. Esta base pode conter um único átomo, um grupo idêntico de átomos ou mesmo moléculas. Matematicamente podemos definir essa rede de Bravais por três vetores fundamentais  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  e  $\vec{a}_3$ , de modo que as configurações atômicas sejam exatamente iguais tanto para um observador situado em  $\vec{r}$  quanto para um observador situado em  $\vec{r}'$  dado por:

$$\vec{r}' = \vec{r} + u_1\vec{a}_1 + u_2\vec{a}_2 + u_3\vec{a}_3, \quad (1.1)$$

onde  $u_1$ ,  $u_2$  e  $u_3$  são inteiros. Os vetores de translação primitivos são frequentemente usados para definir os eixos cristalinos, que formam três lados adjacentes do paralelepípedo primitivo.

### 1.3 Célula Unitária

Uma célula é capaz de preencher todo o espaço através da repetição de operações de translações apropriadas. Denomina-se célula primitiva, a célula de menor volume possível e que contém apenas um ponto da rede cristalina. Além disso, nenhuma base possuirá menos átomos que a base de uma célula primitiva. Existem muitas formas de escolher os eixos primitivos e a célula primitiva para uma dada rede cristalina. Se a célula é um paralelepípedo com pontos da rede cristalina nos oito vértices, cada ponto da rede é compartilhado por oito células e, portanto, o número total de pontos da rede é um  $8 \times \frac{1}{8}$ . O volume de um paralelepípedo de eixos  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  e  $\vec{a}_3$  é dado pelo produto misto

$$V_c = |\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3|. \quad (1.2)$$

Uma outra forma de escolher uma célula primitiva é com a utilização da metodologia Wigner-Seitz.

#### 1.3.1 Célula de Wigner-Seitz

A célula de Wigner-Seitz, uma célula unitária primitiva, é construída a partir de um ponto da rede e é constituída pelo espaço mais próximo desse ponto do que qualquer outro ponto de rede. Essa célula tem importância pois define a simetria de um cristal. Por outro lado, graças à posição de suas faces, é útil quando desenhada na rede recíproca (na Zona de Brillouin (BZ) que veremos mais adiante), já que pode-se reconhecer os vetores que satisfazem a condição de difração de ordem  $n = 1$  como sendo aqueles que partem de um ponto da rede recíproca e chegam até a borda dessa célula.

Uma célula de Wigner-Seitz é determinada usando o seguinte método (ver figura 2):

1. ligue todos os pontos da rede aos pontos vizinhos por segmentos de reta;
2. trace retas (ou planos, no caso tridimensional) passando pelo ponto médio dos segmentos de rede obtidos no item (1) e perpendiculares a esses segmentos. A superfície (ou volume, no caso tridimensional) definida desta forma é a célula primitiva de Wigner-Seitz.

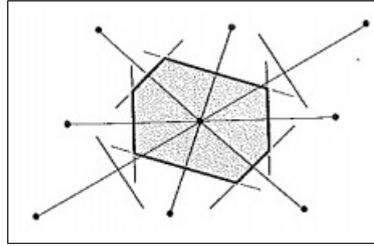


Figura 2 – Ilustração da metodologia utilizada para a obtenção da Célula de Wigner-Seitz Ilustração da metodologia utilizada para a obtenção da Célula de Wigner-Seitz que se encontra em destaque na região sombreada.

Fonte: Kittel (2006, p. 06)

## 1.4 Tipos fundamentais de Redes

As redes cristalinas podem ser mapeadas em si próprias por translações  $\vec{T}$  e por várias outras operações de simetria, tais como: identidade, inversão, rotação, reflexão em um plano horizontal, vertical ou diagonal e rotação imprópria. Físicos sempre utilizam a simetria da célula para classificá-las. Uma operação de simetria típica é a de rotação em torno de um eixo que passa por um ponto da rede. Existem redes tais que eixos de rotação de primeira, segunda, terceira, quarta e sexta ordem mapeiam a rede em si própria, o que corresponde a rotações de  $2\pi$ ,  $\frac{2\pi}{2}$ ,  $\frac{2\pi}{3}$ ,  $\frac{2\pi}{4}$ ,  $\frac{2\pi}{6}$  e múltiplos inteiros destas rotações. Estes eixos de rotação são representados pelos símbolos 1, 2, 3, 4 e 6. Para efeito de exemplificação, em duas dimensões existem somente cinco redes distintas. Estas diferentes redes de Bravais são aquelas que nos possibilitam aplicar rotações e obter a mesma célula após a operação de simetria. Ou seja, somente células unitárias construídas a partir destas redes podem preencher todo o espaço e não deixar nenhum espaço vazio. Como um contra-exemplo, é possível mostrar que não se pode obter uma rede que seja mapeada em si mesma utilizando rotações de  $\frac{2\pi}{5}$  ou  $\frac{2\pi}{7}$ . Conforme evidenciado na figura 3, não é possível preencher todo o espaço transladando somente uma célula unitária. Neste caso, teremos dois tipos distintos de célula unitária sendo transladada para ocupar o plano, ou seja, não teremos uma rede de Bravais. Este tipo de comportamento dá origem aos quasicristais - arranjo não randômico, mas quaseperiódico de dois tipos de "motivos" (Prêmio Nobel de Química de 2011 concedido a Daniel Schechtman pela descoberta publicada em 1984). Lembramos porém que pode-se construir um cristal a partir de moléculas que possuam individualmente um eixo de rotação de quinta ordem.

Chamamos de **rede de Bravais** o um arranjo infinito de pontos dispostos **regularmente** no espaço tal que qualquer ponto desta rede pode ser localizado por um vetor do tipo 1.2 e que seja invariante em relação às rotações de ordem 2, 3, 4 e 6 (IVAN; JESUS, ).

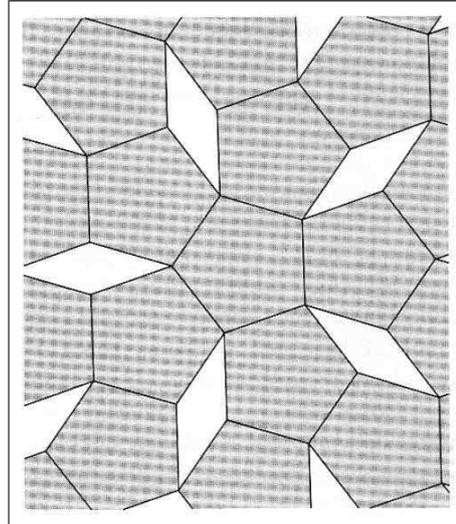


Figura 3 – Ilustração do fato de que não é possível construir uma rede periódica utilizando rotações de  $\frac{2\pi}{5}$  ou  $\frac{2\pi}{7}$ .

Fonte: Kittel (2006, p. 06)

### 1.4.1 Redes Bidimensionais

Conforme comentamos anteriormente, existem cinco redes de Bravais em duas dimensões. Estas redes são obtidas quando impomos a invariância em relação às rotações, que basicamente implica em impor certas restrições aos eixos  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ . Estas restrições (reflexões especulares) nos levam às redes bidimensionais: a rede oblíqua e as quatro redes especiais (ver figura 4).

### 1.4.2 Redes Tridimensionais

Existem 14 tipos diferentes de redes de Bravais tridimensionais e estão mostradas na figura 5. A rede geral, conhecida como triclinica, e 13 redes especiais. Por conveniência, estas redes foram agrupadas em sete sistemas cristalinos: triclinico, monoclinico, ortorrômbico, tetragonal, cúbico, trigonal e hexagonal e os detalhes podem sobre cada um dos sistemas pode ser visto na tabela 1. Tanto na tabela 1 quanto na figura 5, os símbolos **P**, **F**, **I** e **C** são utilizados para designar célula primitiva (com 4 ponto de rede), face centrada (com 4 pontos de rede), corpo centrado (com 2 pontos de rede) e "lateral-centrada (com 2 pontos de rede). Estas definições se relacionam ao fato de que, por definição, as células primitivas, contêm apenas um ponto de rede, mas a célula convencional da rede ccc contém dois pontos da rede e a célula da rede fcc contém quatro pontos da rede, por exemplo. Encontram-se três redes no sistema cúbico: a rede cúbica simples (sc), a rede cúbica centrado (bcc) e a rede cúbica de faces centradas (fcc).

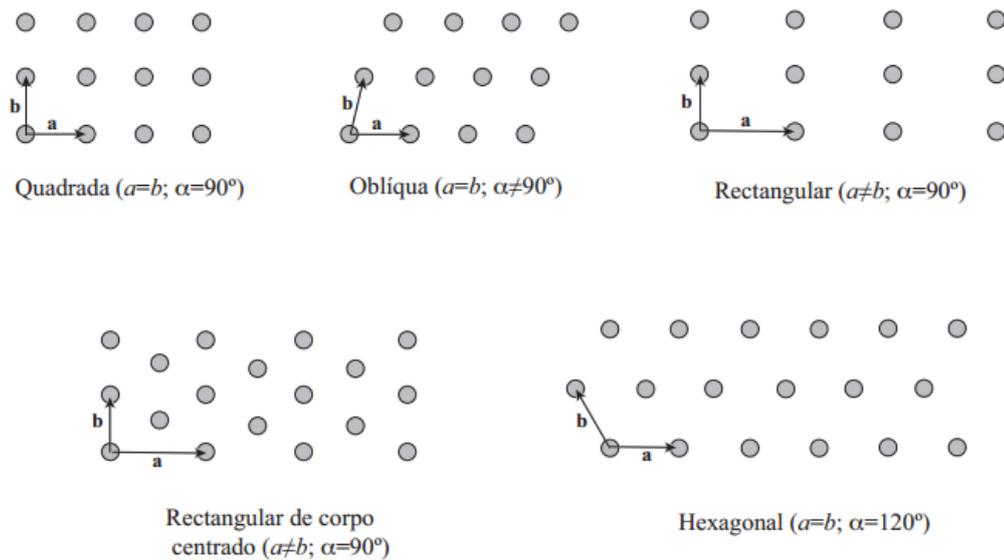


Figura 4 – 5 Redes de Bravais em 2 dimensões

Fonte: <http://gnmd.webgrupos.com.br/>

Tabela 1 – Os 14 tipos de redes cristalinas tridimensionais.

Sistema de cristalização	Número de Redes	Eixos	Ângulos entre os eixos
Cúbico	3 (P,F,I)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	2 (P,I)	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrômico	4 (P,F,I,C)	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	1 (P)	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ$ ; $\gamma = 120^\circ$
Romboédrico ou Trigonal(P,F,I)	1	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Monoclínico	2 (P,C)	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ$ ; $\beta \neq 90^\circ$
Triclínico	1	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

## 1.5 Exemplos de Estruturas Cristalinas

Discutiremos alguns exemplos de estruturas cristalinas, ou seja, estruturas produzidas a partir da rede tridimensional para as quais adicionamos uma base.

### 1.5.1 Estrutura do Diamante

A estrutura do diamante é aquela na qual se cristalizam semicondutores tradicionais tais como o diamante, o silício e o germânio. A rede cristalina do diamante é cúbica de faces centradas. A base para a célula primitiva (ver figura 2.2.1.3) destes semicondutores tradicionais é formada por dois, situados nas coordenadas  $(0,0,0)$  e  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ . A estrutura do diamante pode ser considerada como duas estruturas fcc deslocadas uma em relação

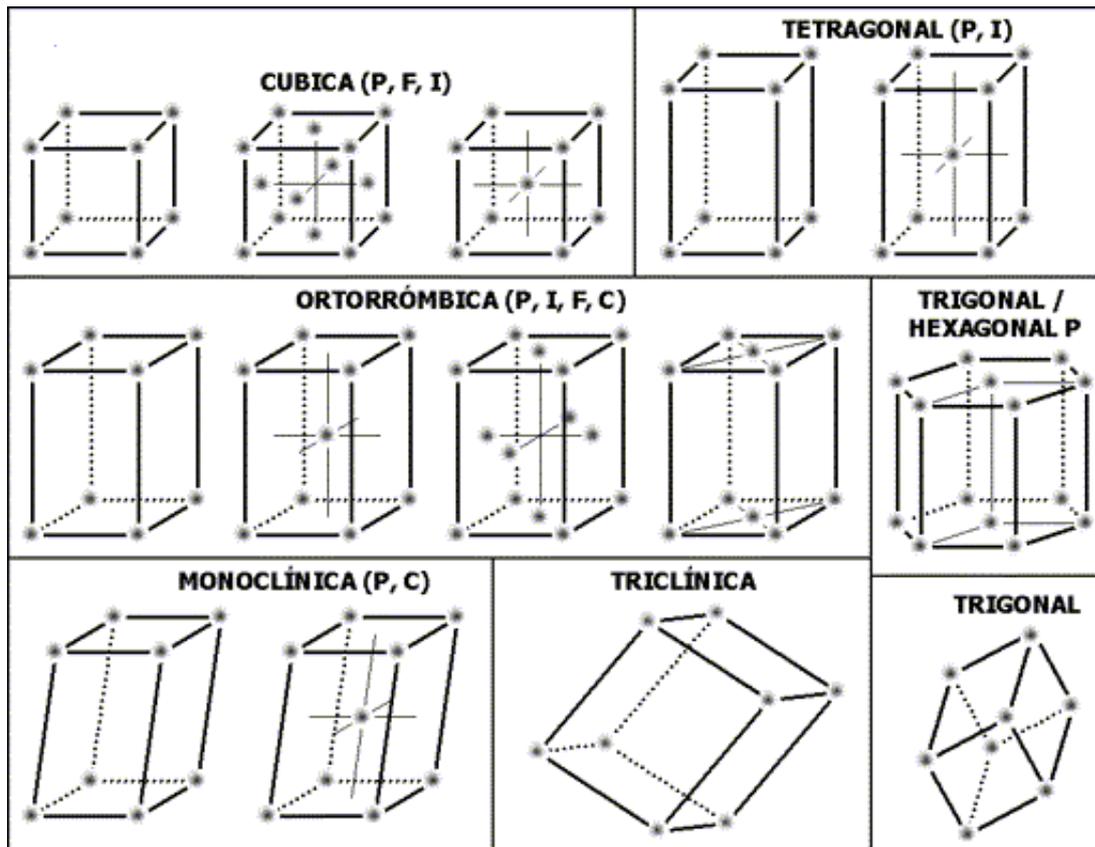


Figura 5 – 14 Redes de Bravais em 3 dimensões

Fonte: <http://www7.uc.cl>

à outra de um quarto da diagonal do cubo. A célula convencional (ver figura 1.5.1) da rede fcc contém 4 pontos da rede, enquanto o cubo unitário convencional da estrutura do diamante contém  $2 \times 4 = 8$  átomos, cujas coordenadas são:  $(0,0,0); (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}); (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}); (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$

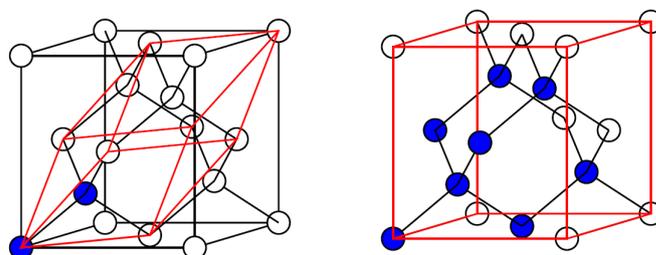


Figura 6 – Em (a) célula primitiva da estrutura do diamante e em (b) célula convencional da estrutura do diamante

Fonte: <http://www.quantum-espresso.org/>

### 1.5.2 Estrutura do Sulfeto de Zinco

Se temos dois átomos diferentes na base da estrutura diamante, ela é denominada de *zincblend* e está relacionada à estrutura de vários compostos semicondutores binários tais como GaP, GaN, entre outros. A estrutura do sulfeto de zinco cúbico (blenda - ver figura 7) corresponde ao caso em que átomos de Zn são colocados em uma das redes de fcc e átomos de S são colocados na outra. A célula convencional é cúbica. As coordenadas dos átomos de Zn são  $(0,0,0);(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2});(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2});(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$ ; as coordenadas dos átomos de S são  $(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4})$ . A rede é fcc. Existem quatro bases por célula convencional. Cada átomo possui quatro vizinhos mais próximos do tipo oposto, situados nos vértices de um tetraedro regular.

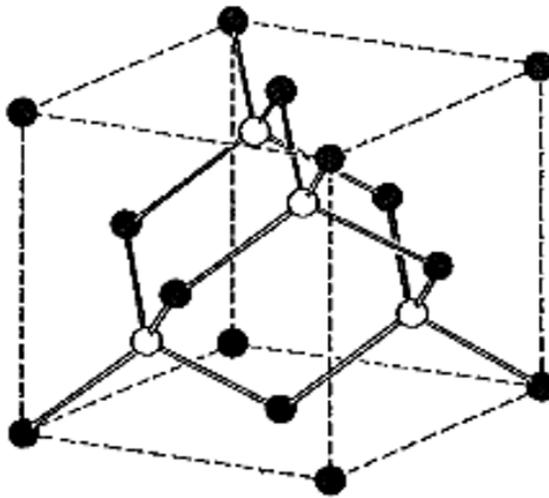


Figura 7 – Estrutura Cristalina do Sulfeto de zinco cúbico

Fonte: Kittel (2006, p. 15)



## 2 Difração de Ondas Por Cristais e Rede Recíproca

A estrutura cristalina de um sólido, em última instância, determina as propriedades do cristal. A estrutura cristalina pode ser estudada por meio da difração de fótons, nêutrons e elétrons, por exemplo. Neste capítulo discutiremos a lei que rege a difração na radiação no material cristalino e introduziremos o conceito de rede recíproca, que tem fundamental importância na modelagem dos elétrons no potencial cristalino.

### 2.1 Lei de Bragg

Quando utilizamos radiação para investigar cristais, a difração depende da estrutura do material e do comprimento de onda utilizado. Quando o comprimento de onda é da mesma ordem ou menor que a constante de rede, porém, podem surgir feixes difratados em diferentes direções. Na reflexão especular, o ângulo de reflexão é igual ao ângulo de incidência. Os feixes difratados são observados nas direções em que as reflexões de planos paralelos de átomos interferem construtivamente, originando a lei de Bragg (prêmio Nobel de 1915):

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.1)$$

A condição expressa em 2.1 indica que uma interferência construtiva ocorre sempre que a diferença de caminho percorrido por ondas refletidas em planos atômicos separados por uma distância  $d$  for um número inteiro ( $n$ ) de comprimento de onda ( $\lambda$ ). A relação entre ângulo de espalhamento ( $\theta$ ) e os valores de  $d$  são sempre utilizados nas análises de dados de difração de raios-X. É importante lembrar que a lei de Bragg é uma consequência da periodicidade da rede cristalina. Observe que a lei não se refere à base associada à rede.

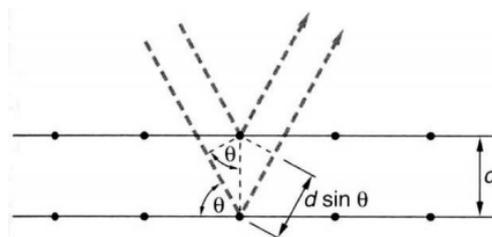


Figura 8 – Ilustração Lei de Bragg

Fonte: (ASHCROFT; MERMIN, 2011)

## 2.2 Rede Recíproca

O conceito de rede recíproca é de importância fundamental para o estudo dos sólidos cristalinos. Considere uma rede de Bravais, definida pelo conjunto de pontos  $\mathbf{R}$  conforme: 1.2, sendo  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  e  $\vec{a}_3$  são os vetores primitivos e  $\vec{n}_1$ ,  $\vec{n}_2$  e  $\vec{n}_3$  são inteiros. O conjunto  $\mathbf{R}$  define a periodicidade da rede de Bravais, ou seja, para cada  $\mathbf{R}$  está associada uma operação de simetria de translação que deixa a rede invariante. Considere agora uma função "onda plana" em três dimensões,  $e^{i\mathbf{k}\cdot\vec{r}}$ . Para um vetor de onda  $\vec{k}$  genérico, esta função de onda não terá a mesma periodicidade da rede de Bravais (ou seja, não será invariante pelas mesmas operações de simetria). Mas para um conjunto discreto de vetores  $\mathbf{k} = \mathbf{G}$ , isto ocorrerá e estes vetores de onda  $\vec{G}$  definem a rede recíproca. Portanto, a rede recíproca é o conjunto de todos os vetores de onda  $\vec{G}$  tais que as correspondentes ondas planas têm a mesma periodicidade da rede de Bravais. Matematicamente, isto significa dizer que a onda plana  $e^{i\mathbf{G}\cdot\vec{r}}$  é invariante pelas mesmas operações de simetria de translação da rede de Bravais, ou seja:

$$T_{\mathbf{R}}e^{i\mathbf{G}\cdot\vec{r}} = e^{i\mathbf{G}\cdot(\vec{r}+\mathbf{R})} = e^{i\mathbf{G}\cdot\vec{r}}. \quad (2.2)$$

Para todos os pontos de rede  $\vec{R}$  da rede. Assim

$$\mathbf{G} \cdot \mathbf{R} = 2\pi m (m \text{ inteiro}). \quad (2.3)$$

Cada rede de Bravais  $\mathbf{R}$  tem sua rede recíproca  $\mathbf{G}$  correspondente. A rede de Bravais é definida como um conjunto de pontos no espaço real (dimensão de [L]), enquanto que a rede recíproca é formada por um conjunto de pontos no espaço dos vetores de onda (dimensão de  $\frac{1}{L}$ ), também conhecido como espaço recíproco ou espaço  $\mathbf{k}$ . A rede recíproca é uma rede de Bravais. Isto pode ser mostrado construindo-se explicitamente seus vetores primitivos. Consideremos os seguintes vetores  $\vec{b}_1$ ,  $\vec{b}_2$  e  $\vec{b}_3$  construídos a partir dos vetores primitivos da rede de Bravais,  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  e  $\vec{a}_3$ :

$$b_1 = 2\pi \frac{a_1 \times a_3}{a_1 \cdot |a_2 \times a_3|}; b_2 = 2\pi \frac{a_3 \times a_1}{a_1 \cdot |a_2 \times a_3|}; b_3 = 2\pi \frac{a_1 \times a_2}{a_1 \cdot |a_2 \times a_3|}; \quad (2.4)$$

Note que cada um dos vetores definidos é perpendicular a dos eixos da rede cristalina. Assim  $b_1$ ,  $b_2$  e  $b_3$ , tem essa propriedade:

$$b_i a_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (2.5)$$

onde  $\delta_{ij}$  é o delta de Kronecker. Desta forma, os pontos da rede recíproca são dados pelo conjunto de vetores:

$$\vec{G} = v_1 \vec{b}_1 + v_2 \vec{b}_2 + v_3 \vec{b}_3 \quad (2.6)$$

Onde  $v_1$ ,  $v_2$  e  $v_3$  são números inteiros. Todo vetor  $\vec{G}$  com esta forma é um vetor da **rede recíproca**.

## 2.2.1 Zonas de Brillouin

O conceito de uma zona de Brillouin foi desenvolvido por Leon Brillouin (1889-1969), físico francês. A primeira zona de Brillouin é uma célula primitiva definida no espaço recíproco. As fronteiras desta célula é dada por planos relacionados com pontos na rede recíproca podem ser obtidos pelo mesmo método utilizado para a célula de Wigner-Seitz na rede Bravais. O conceito de zona de Brillouin é extremamente importante para a descrição da energia dos elétrons em cristais utilizando o formalismo de Bloch, que discutiremos na seção 3.2.

### 2.2.1.1 Rede Recíproca para a SC

Os vetores translação primitivos de uma rede cúbica simples podem ser tomados como:

$$a_1 = a\hat{x}; a_2 = a\hat{y}; a_3 = a\hat{z}. \quad (2.7)$$

O volume da célula é  $a_1 \cdot a_2 \times a_3 = a^3$ . Os vetores primitivos de translação da rede recíproca podem ser obtidos com o auxílio de 2.4.

$$b_1 = (2\pi/a)x\hat{x}; \quad b_2 = (2\pi/a)x\hat{y}; \quad b_3 = (2\pi/a)x\hat{z} \quad (2.8)$$

Assim, a rede recíproca também é uma rede cúbica simples; a constante de rede é  $2\pi/a$ . Os seis planos definem um cubo de aresta  $2\pi/a$  e volume  $(2\pi/a)^3$ .

### 2.2.1.2 Rede Recíproca para a BCC

Os vetores de translação primitivos da rede cúbica de corpo centrado são (ver figura 2.2.1.2):

$$a_1 = \frac{1}{2}a(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}); \quad a_2 = \frac{1}{2}a(-\hat{y} + \hat{x} + \hat{z}); \quad a_3 = \frac{1}{2}a(+\hat{y} - \hat{x} - \hat{z}); \quad (2.9)$$

Assim sendo, os vetores de translação do espaço recíproco são obtidos a partir da equação 2.4 e são dados por:

$$b_1 = (2\pi/a)(\hat{y} + \hat{z}); \quad b_2 = (2\pi/a)(\hat{x} + \hat{z}); \quad b_3 = (2\pi/a)(\hat{x} + \hat{y}) \quad (2.10)$$

O volume desta célula no espaço recíproco é  $b_1 \cdot b_2 \times b_3 = 2(2\pi/a)^3$  e é um sólido regular de 12 faces, o dodecaedro rômbo.

### 2.2.1.3 Rede Recíproca para a FCC

Os vetores de translação primitivos da rede cúbica de faces centradas são (ver figura 2.2.1.3):

$$a_1 = \frac{1}{2}a(\hat{y} + \hat{z}); \quad a_2 = \frac{1}{2}a(\hat{x} + \hat{z}); \quad a_3 = \frac{1}{2}a(\hat{x} + \hat{y}) \quad (2.11)$$

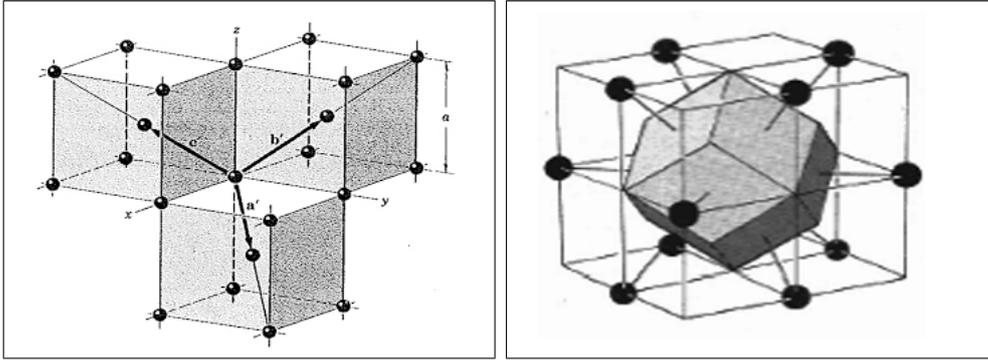


Figura 9 – Vetores primitivos da rede cúbica de corpo centrado (lado esquerdo) e primeira zona de Brillouin da rede cúbica de corpo centrado. O sólido é um dodecaedro rômico (lado direito)

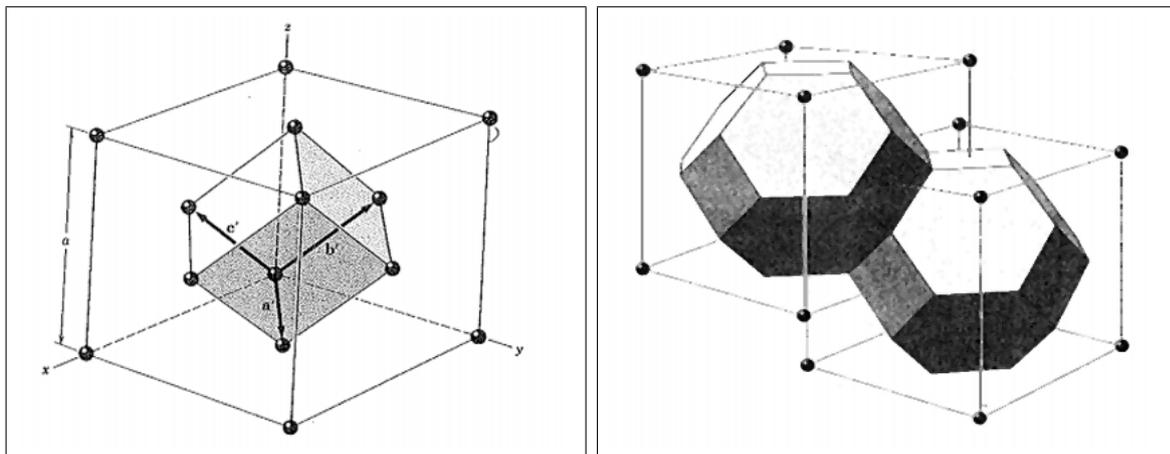


Figura 10 – Vetores primitivos da rede cúbica de face centrada (lado esquerdo); Primeira zona de Brillouin da rede cúbica de face centrada. Os sólidos são octaedros truncados (lado direito)

Fonte: Kittel (2006)

O volume da célula primitiva pode ser obtido por  $\frac{1}{4}a^3$ . Também aqui os vetores primitivos de translação da rede recíproca podem ser obtidos com o auxílio de 2.4 e são dados na equação 2.12.

$$b_1 = (2\pi/a)(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}); \quad b_2 = (2\pi/a)(\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}); \quad b_3 = (2\pi/a)(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}) \quad (2.12)$$

Observamos que os vetores desta equação são vetores primitivos de uma rede bcc, e portanto, a rede bcc é a rede recíproca da rede fcc. O volume da primeira BZ é  $4(\frac{2\pi}{a})^3$ , sendo octaedro truncado (ver figura 2.2.1.4)

#### 2.2.1.4 Rede Recíproca para a diamante

Para a estrutura diamante ou zincblend (ver figura 2.2.1.4), a primeira zona de Brillouin pode ser vista na figura 2.2.1.4. Voltaremos a discutir em detalhes sobre a rede diamante e seu respectivo espaço recíproco quando apresentarmos os resultados para o cristal de Si.

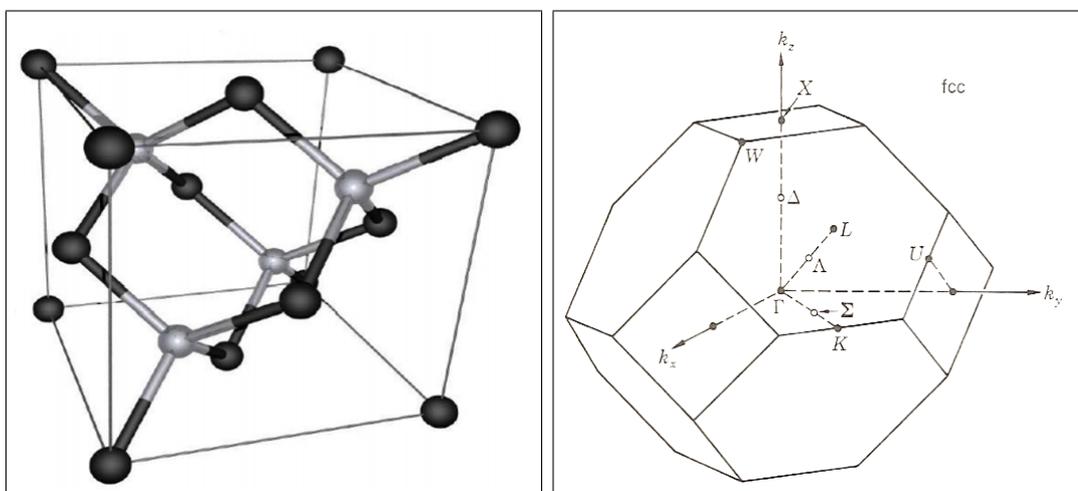


Figura 11 – Lado esquerdo estrutura zinblende a partir de um FCC e uma base de dois átomos, lado direito, primeira zona de Brillouin da estrutura Zinblende, juntamente com os pontos de alta simetria no espaço  $\vec{k}$

Fonte: <http://www.chemtube3d.com/solidstate>



## 3 Elétrons nos Sólidos: Teoria das Bandas de Energia

Um dos primeiros a estudar as Bandas de Energia foi o Físico suíço-norte americano Felix Bloch (1905-1983). Em 1928, no seu artigo pioneiro, Bloch assumiu que os elétrons se movimentavam na rede metálica sob a ação de um potencial periódico unidimensional, muito maior que a energia cinética dos movimentos eletrônicos através do metal (BASSALO, 1994). Em física do estado sólido, o modelo de elétron quase livre descreve as propriedades quânticas e físicas dos elétrons que podem mover-se quase livremente através da rede cristalina de um sólido. O modelo está intimamente relacionado com a aproximação de uma rede vazia e nos permite entender e calcular a estrutura de banda (ou relação de dispersão) eletrônica, assunto deste capítulo.

### 3.1 Gás de Elétrons Livres em uma e três dimensões

Nesta seção analisaremos o comportamento de um gás de elétrons livres em uma e três dimensões. O termo gás é utilizado para explicitar o fato de que os elétrons não interagem entre si (sistema descorrelacionado) e o termo livre significa que não há interação com os íons da rede, por exemplo.

Seja um elétron livre que obedece as Leis da Mecânica Quântica e o princípio da Exclusão de Pauli e confinado em uma linha de comprimento  $L$ . Se o sistema é unidimensional, a equação de Schrodinger fica dada por:

$$H\psi_n = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_n}{dx^2} = \epsilon_n\psi_n, \quad (3.1)$$

sendo  $\epsilon_n$  a energia do elétron no orbital (termo usado para designar a solução da equação de onda para um sistema com apenas um elétron). Devido às condições de contorno:  $\psi_n(0) = \psi_n(L) = 0$ , a solução de 3.1 fica dada por (ver figura 12):

$$\psi_n = A \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_n}x\right) = A \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \quad (3.2)$$

e

$$\epsilon_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 \quad (3.3)$$

Se tivermos  $N$  elétrons, cada um deve ocupar um orbital,  $\psi_n$  (devido ao princípio de exclusão de Pauli). Em um sistema sólido, podemos caracterizar o elétron pelos números quânticos  $n$  e  $m_s$  (número quântico magnético que pode assumir os valores  $\pm\frac{1}{2}$ ).

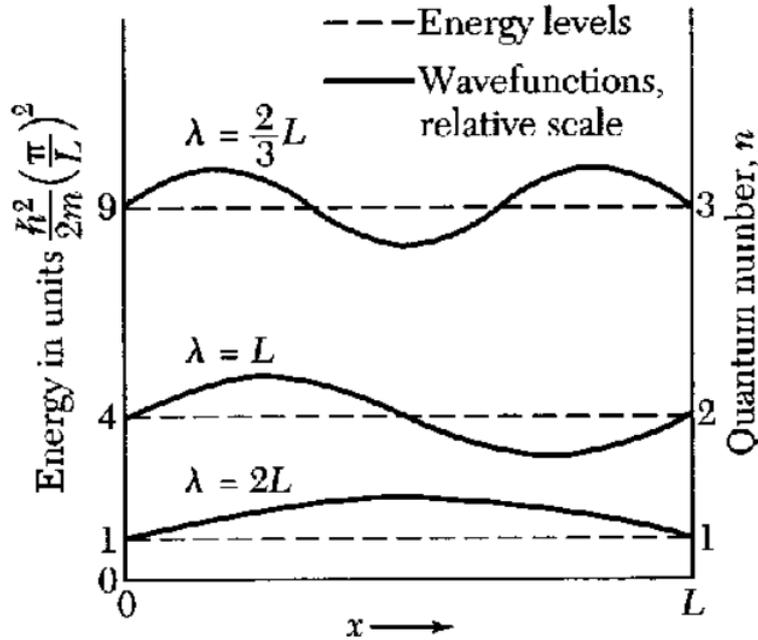


Figura 12 – Os primeiros três níveis de energia e as primeiras três funções de onda de um elétron de massa  $m$  num fio de comprimento  $L$ .

Assim, teremos um par de orbitais (com mesmo valor de  $\mathbf{n}$ ) poderá acomodar 2 elétrons (com diferentes valores de  $m_s$ ). Além disso, se dois orbitais estiverem associados a mesma energia (ver equação 3.3), dizemos que os orbitais são degenerados. Ainda para um sistema contendo  $N$  elétrons e na temperatura de zero absoluto, o nível de energia mais alto ocupado no estado fundamental é denominado de **energia de Fermi**,  $\epsilon_f$ ,

$$\epsilon_f = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{n_f \pi}{L} \right)^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{N\pi}{L} \right)^2. \quad (3.4)$$

Confinando  $N$  elétrons em um cubo de aresta  $L$ , tridimensional, a equação de Schrodinger fica dada por:

$$H\psi_n(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi_n(\vec{r}) = \epsilon_n \psi_n(\vec{r}) \quad (3.5)$$

Como os elétrons são considerados independentes e não interagem com a rede,  $\psi_n(\vec{r})$  é uma função produto das coordenadas  $x$ ,  $y$  e  $z$ . A solução geral para tal equação pode ser escrita como

$$\psi(\vec{r}) = Ae^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} + Be^{-i(k_x x + k_y y + k_z z)} \quad (3.6)$$

que é uma onda plana se propagando no cristal e  $\mathbf{k}$  é o vetor de onda. Se o sistema obedece condições de contorno periódicas, teremos que satisfazer a seguinte condição:

$$\psi(x + L, y, z) = \psi(x, y + L, z) = \psi(x, y, z + L) = \psi(x, y, z), \quad (3.7)$$

sendo  $L$  o comprimento do cristal. A equação 3.7 para a coordenada  $x$ , será:

$$e^{i(k_x L)} = e^{-i(k_x L)} = 1. \quad (3.8)$$

Utilizando a relação de Euler para a coordenada  $x$ , teremos:

$$\cos(k_x L) + i \sin(k_x L) = 1. \quad (3.9)$$

A condição 3.9 mostra que para  $x, y$  e  $z$ , teremos:

$$k_x = \frac{2n_x \pi}{L}; k_y = \frac{2n_y \pi}{L}; k_z = \frac{2n_z \pi}{L}. \quad (3.10)$$

A energia  $\epsilon_k$  dos estados fica dada por:

$$\epsilon_k = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (3.11)$$

Como os estados não estão muito afastados, se formam os níveis discretos estarão muito próximos, formando uma banda de energia considerada como contínua. Podemos utilizar o espaço recíproco para representar o sistema. Se temos uma banda de energia, teremos os estados com pequeno espaçamento que estão em uma esfera. Na casca esférica, todos os estados são degenerados em energia. Se o raio da esfera for  $k_f$ , a energia na superfície da esfera é dada por:

$$\epsilon_k = \frac{\hbar^2}{2m} k_f^2. \quad (3.12)$$

Para os valores permitidos de  $k$  (ver equação 3.10 temos que o volume ocupado por cada estado ocupa no espaço dos estados é dado por  $V_e = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$ . Sabendo que o volume ocupado por todas os estados é o volume da esfera e conhecendo o volume ocupado por cada um dos estados, o número de estados é dado pela razão

$$N = 2 \frac{\frac{4\pi k_f^3}{3}}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{V k_f^3}{3\pi^2} \implies k_f = \left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{\frac{1}{3}}. \quad (3.13)$$

O fator 2 se refere à possibilidade de valores de spin. Podemos relacionar a energia de Fermi com a concentração de elétrons ( $\frac{N}{V}$ ). A expressão (ver equação 3.12) fica dada por:

$$\epsilon_k = \frac{\hbar^2}{2m} k_f^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{\frac{2}{3}}. \quad (3.14)$$

Também é muito importante saber como o número de estados varia com a energia. Esta grandeza é denominada **densidade de estados**,  $D(\epsilon)$  mostrada na figura 13 e nos fornece o número de orbitais por intervalo de energia. Da equação 3.14, podemos escrever que o número de orbitais com energia  $\epsilon$  é dada por:

$$N = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m\epsilon}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}. \quad (3.15)$$

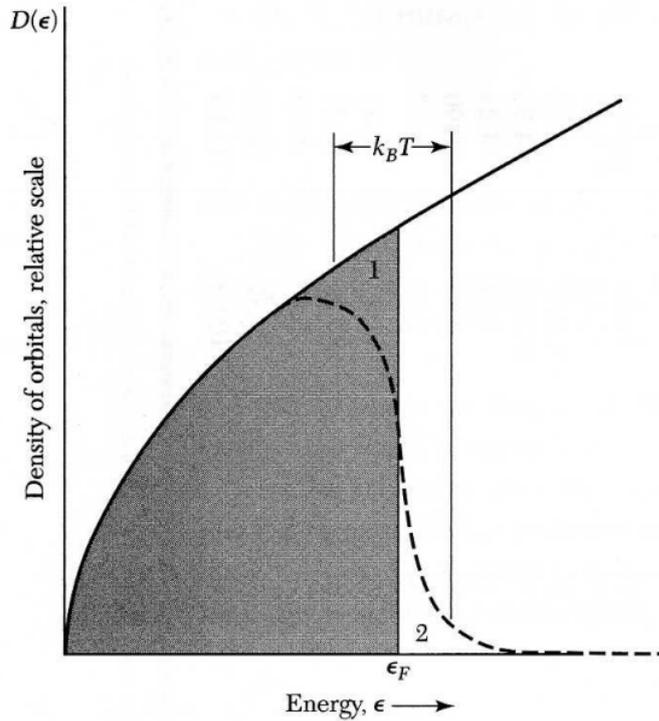


Figura 13 – Densidade de estados de uma única partícula em função da energia para um gás de elétrons livres em três dimensões.

Assim sendo, podemos escrever que

$$D(\epsilon) \equiv \frac{dN}{d\epsilon} = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \epsilon^{\frac{1}{2}}. \quad (3.16)$$

O gás de elétrons livres ou gás de Sommerfeld que investigamos anteriormente é um modelo bem sucedido para explicar propriedades dos metais, mas não consegue explicar a diferença entre metais, semimetais, isolantes e semicondutores, por exemplo. Para contemplar estas e outras questões, nosso modelo deve ser aprimorado. Estamos lidando com sistemas cristalinos que contém elétrons. Nosso primeiro passo será acrescentar a influência do potencial periódico fraco devido a rede cristalina. Em outras palavras, passaremos a ter um gás de elétrons quase livre.

## 3.2 Modelo do Elétron Quase Livre

Considere os íons que formam o cristal. Se graficarmos a energia potencial coulombiana de um elétron em uma rede unidimensional sem defeitos e na ausência de vibrações, teremos o resultado mostrado na figura 14. Como estamos trabalhando com cristais, a energia potencial é invariante em relação a translações da rede:

$$U(\vec{r} + \vec{r}') = U(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}}, \quad (3.17)$$

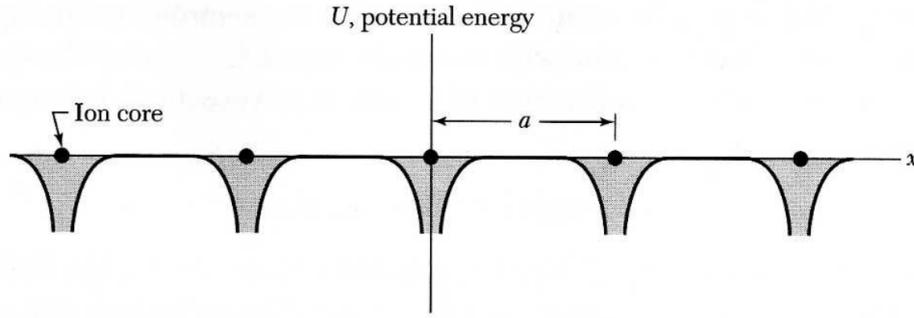


Figura 14 – Energia potencial para uma rede unidimensional de íons.

Fonte: Kittel (2006, p. 143)

sendo  $\vec{G}$  vetores da rede recíproca e  $U_{\vec{G}}$  os coeficientes da série de Fourier. Os vetores da rede recíproca,  $\vec{G}$ , são escritos na forma da equação 2.6.

Feitas estas definições, podemos escrever a equação de Schrodinger para o elétron no potencial periódico:

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} + U(\vec{r}) \right) \psi(\vec{r}) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} + \sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \right) \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = E \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}. \quad (3.18)$$

Na equação 3.18, a função de onda também foi escrita como uma série de Fourier para vetores de ondas permitidos pelas condições de contorno de Born-von Karman. Após algumas manipulações algébricas teremos:

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\vec{k}} k^2 C_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + \sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} &= E \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \implies \\ \sum_{\vec{k}} \left[ \left( \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) C_{\vec{k}} + \sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}} \right] &= 0. \end{aligned} \quad (3.19)$$

A equação 3.19 é conhecida como equação central e é a representação algébrica da equação 3.18, escrita no espaço recíproco. Os coeficientes  $C_{\vec{k}}$  e  $C_{\vec{k}-\vec{G}}$  diferem de um vetor da rede recíproca,  $\vec{G}$ .

Após determinarmos os valores de C em 3.19, podemos escrever que

$$\begin{aligned} \psi_k(\vec{r}) &= \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}} e^{i(\vec{k}-\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad \text{ou} \\ \psi_q(\vec{r}) &= e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_k(\vec{r}) \end{aligned} \quad (3.20)$$

sendo que  $u_k(\vec{r})$  tem a mesma periodicidade da rede. Este resultado é denominado de **Teorema de Bloch** e foi mostrado por Félix Bloch (1905-1983), físico suíço que verificou que o efeito dessa periodicidade é mudar a autofunção de onda progressiva  $\psi(x) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$

da partícula livre de tal forma que, em vez de ter uma amplitude  $A$  constante, ela tem uma amplitude variável  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$  que muda com a periodicidade  $T$  (translação) da rede. Do teorema de Bloch, podemos afirmar que

$$\psi_{\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r}) = \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \implies E(\vec{k}) = E(\vec{k} + \vec{G}). \quad (3.21)$$

Em outras palavras, as funções de onda e a energia são ambas periódicas no espaço recíproco e este resultado nos indica que só é necessário conhecer os resultados destas grandezas na primeira zona de Brillouin.

### 3.2.1 Aproximação da Rede Vazia

Suponha uma situação na qual temos todos os valores de  $U_{\vec{G}} = 0$ . Vemos que a equação 3.21, que

$$E(\vec{k}) = E(\vec{k} + \vec{G}) = \frac{\hbar^2(\vec{k} + \vec{G})^2}{2m}. \quad (3.22)$$

Para a situação unidimensional, teremos o resultado mostrado na figura 17. Entretanto, é comum visualizarmos a relação de dispersão através de gráficos da energia em função do vetor de onda para a primeira zona de Brillouin. Quando são obtidos vetores de onda fora da primeira zona, eles são transferidos para a primeira zona, por subtração de um vetor de onda apropriado da rede recíproca.

Considerando as primeiras bandas de energia de uma rede cúbica simples, podemos graficar a energia em função de  $k$  na direção  $[100]$ , por conveniência escolhemos as unidades  $\hbar^2/2m = 1$ . A tabela 2 mostra as primeiras 15 bandas nesta aproximação vazia, ao longo do eixo  $k_x$  na primeira zona de Brillouin. O resultado pode ser visto na figura 3.2.1. Nesta

Tabela 2 – Bandas de energia da estrutura cúbica simples.

Banda	$Ga/2\pi$	$\epsilon(0, 0, 0)$	$\epsilon(k_x, 00)$
1	000	0	$k_x^2$
2,3	100, $\bar{1}00$	$(2\pi/a)^2$	$(k_x \pm 2\pi/a)^2$
4,5,6,7	010, $0\bar{1}0$ , 001, $00\bar{1}$	$(2\pi/a)^2$	$(k_x \pm 2\pi/a)^2$
8,9,10,11	110, 101, $1\bar{1}0$ , $10\bar{1}$	$2(2\pi/a)^2$	$(k_x \pm 2\pi/a)^2 + (2\pi/a)^2$
12,13,14,15	$\bar{1}10$ , $\bar{1}01$ , $\bar{1}\bar{1}0$ , $\bar{1}\bar{1}0$	$2(2\pi/a)^2$	$(k_x \pm 2\pi/a)^2 - (2\pi/a)^2$

figura, vemos que os elétrons podem ter diferentes valores de energia para um mesmo vetor  $\mathbf{k}$ . Ou seja, temos que acrescentar um índice de banda para a energia.

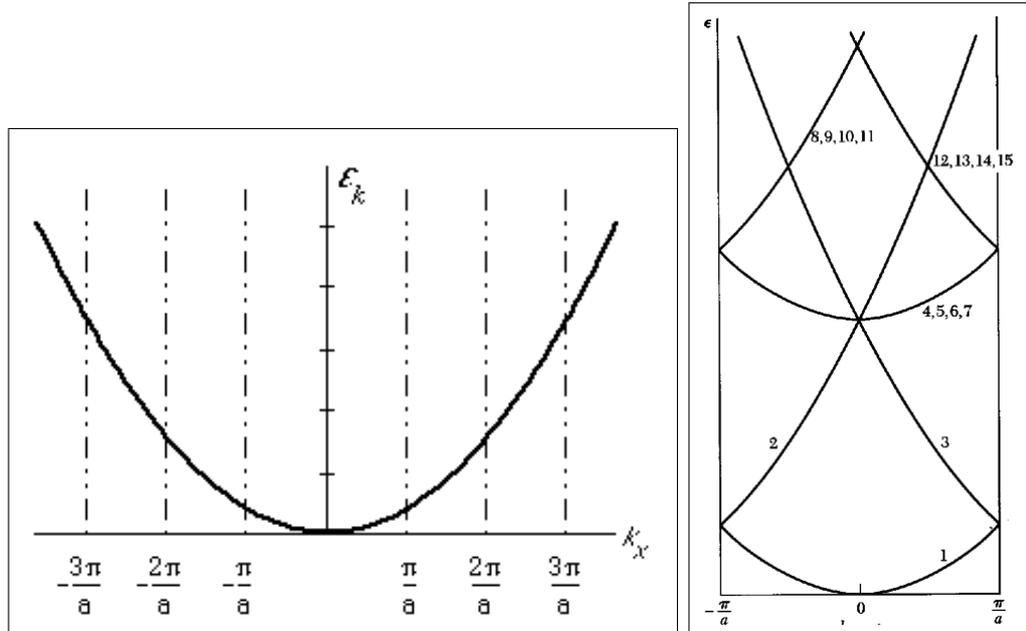


Figura 15 – Banda estendida em função de  $(k_x, 0, 0)$ ; Lado direito, primeiras bandas de energia da rede vazia, transpostas para a primeira zona de Brillouin (esquema reduzido) em função de  $(k_x, 0, 0)$ .

Fonte: <http://www.chemtube3d.com/solidstate>

### 3.2.2 Potencial Fraco ou Gás de elétrons quase-livres

Retomemos a situação na qual os valores de  $U_{\vec{G}} \neq 0$ , mas pequenos. Ou seja, situação na qual o potencial é fraco. Nestes casos, se o elétron é quase-livre, temos que resolver a equação 3.19. Para melhor entendimento, vamos analisar a situação para o caso no qual temos um único coeficiente de Fourier, isto é, somente haverá dois termos na equação 3.19:  $U_G$  e  $U_{-G}$  e podemos escrever que  $U_G = U_{-G} = U$ . Assim, para na borda da BZ para os quais  $k = \pm \frac{G}{2}$ ,

$$\begin{aligned} UC_{-\frac{G}{2}} + \left(\frac{\hbar^2 G^2}{8m} - E\right)C_{\frac{G}{2}} &= 0 \\ \left(\frac{\hbar^2 G^2}{8m} - E\right)C_{-\frac{G}{2}} + UC_{\frac{G}{2}} &= 0 \end{aligned} \quad (3.23)$$

Para que as equações (ver 3.23) tenham solução, é preciso que

$$E = \frac{\hbar^2 G^2}{8m} \pm U. \quad (3.24)$$

O que está explícito na equação 3.24 é que nos limites da primeira BZ, o espectro de energia está dividido em 2 partes e com um gap de energia entre eles igual a  $2U$ , como na figura 16. Para este caso, podemos escrever que as funções de onda de um elétron ficam dadas por:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_k C_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \implies \psi_+(x) = C_{\frac{G}{2}} (e^{i\frac{Gx}{2}} + e^{-i\frac{Gx}{2}}) = 2C_{\frac{G}{2}} \cos\left(\frac{\pi x}{a}\right)$$

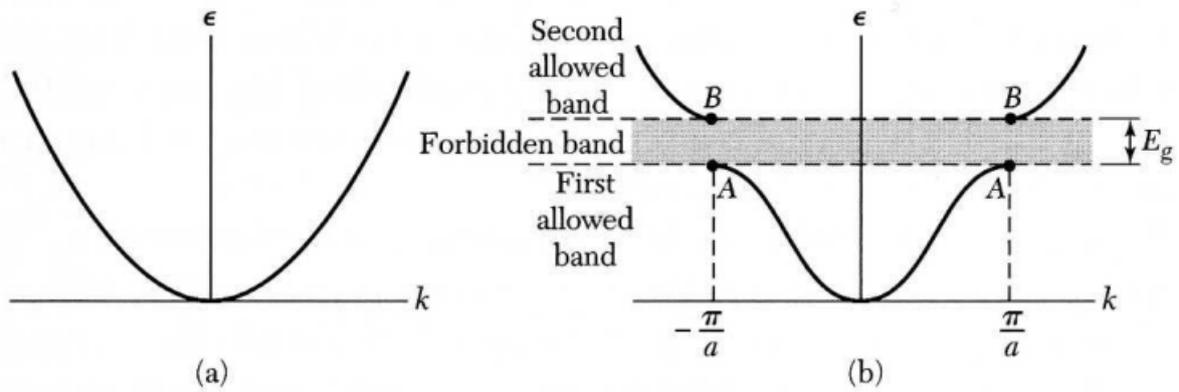


Figura 16 – (a) Gráfico da Energia em função do número de onda  $\vec{k}$  para um elétron livre. (b) Gráfico da energia de onda para um elétron em uma rede linear de constante  $a$ . A banda proibida  $E_g$  está associada à primeira reflexão de Bragg.

Fonte: Kittel (2006, p. 142)

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \implies \psi_{-}(x) = C_{\frac{G}{2}} (e^{i\frac{Gx}{2}} - e^{-i\frac{Gx}{2}}) = 2iC_{\frac{G}{2}} \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right)$$

$$\text{sendo } \frac{G}{2} = \frac{\pi}{a}. \quad (3.25)$$

Estas funções de onda representam ondas estacionárias. Se calcularmos as densidades de probabilidade correspondentes a estas duas funções de onda,  $\psi^*\psi = |\psi|^2$ , resta evidente que  $\psi_{+}(x)$  e  $\psi_{-}(x)$  acumulam elétrons em regiões diferentes, conforme evidenciado na figura 18.  $\psi_{+}(x)$  concentra elétrons sobre os íons, promovendo decréscimo na energia potencial. Comportamento oposto é observado para  $\psi_{-}(x)$ . A diferença no valor médio da energia potencial explica a origem da banda proibida (gap).

### 3.3 Metais, Isolantes e Semicondutores

Após as discussões anteriores, estamos em condições de diferenciar metais, isolantes e semicondutores. Comparando os resultados discutidos nas seções 3.1 e 3.2, vemos que o efeito do potencial cristalino é o surgimento das bandas de energia e também de gaps nas fronteiras da BZ (IVAN; JESUS, ). Nas regiões de gap, não há estados eletrônicos, isto é, não há possibilidade de se encontrar elétrons. Ainda em acordo com as discussões da seção 3.1, podemos afirmar que a aplicação de campos elétricos tem como consequência a mudança do estado dos elétrons. Entretanto, para que a mudança de estado eletrônico ocorra é necessário que haja um estado desocupado. Se imaginarmos uma situação limite para a qual o sistema tem o nível de Fermi situado na fronteira na BZ, se aplicarmos um campo elétrico, não haverá mudança de estado eletrônico, uma vez que nesta região estão os gaps de energia. Ou, em outras palavras, não há condução eletrônica e temos um

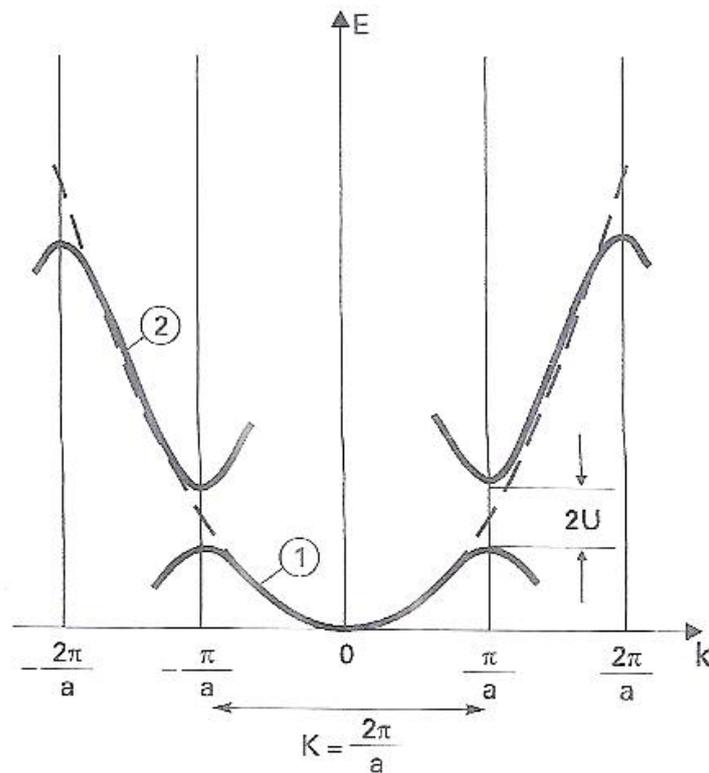


Figura 17 – Abertura dos hiatos de energia no espectro do elétron livre. Eles ocorrem nos limites das zonas de Brillouin e possuem uma magnitude da ordem de  $2|U_k|$

Fonte: Ivan e Jesus (, p. 146)

material **isolante**. Assim sendo, percebe-se que um **metal** seria um material para o qual o nível de Fermi se encontra numa região onde temos estados eletrônicos disponíveis. Mas, não necessariamente o nível mais alto deve estar abaixo dos limites de BZ. Podemos ter casos no qual ele se estende além dos limites de BZ. Por fim, um **semicondutor** é um material isolante, mas que apresenta um valor pequeno de gap. Mas precisamente, o gap em um semicondutor é da ordem de  $k_B T$ . Assim sendo, os elétrons podem ser excitados termicamente e ocupar os estados eletrônicos disponíveis na banda de energia superior. Como consequência, se diminuimos a temperatura, um semicondutor apresenta elevação nos valores de resistividade quando a temperatura se torna mais baixa. A figura 19 mostra os estados ocupados e a estrutura de bandas possíveis em um metal e isolante.

## 3.4 Semicondutores

Toda a indústria de microeletrônica atual é baseada em silício e em outros semicondutores tradicionais como o germânio, arseneto de gálio (GaAs) entre outros. Não há dúvidas sobre a importância tecnológica e econômica desta indústria. Para se quantizar a dimensão econômica, estima-se que a movimentação financeira do mercado mundial seja

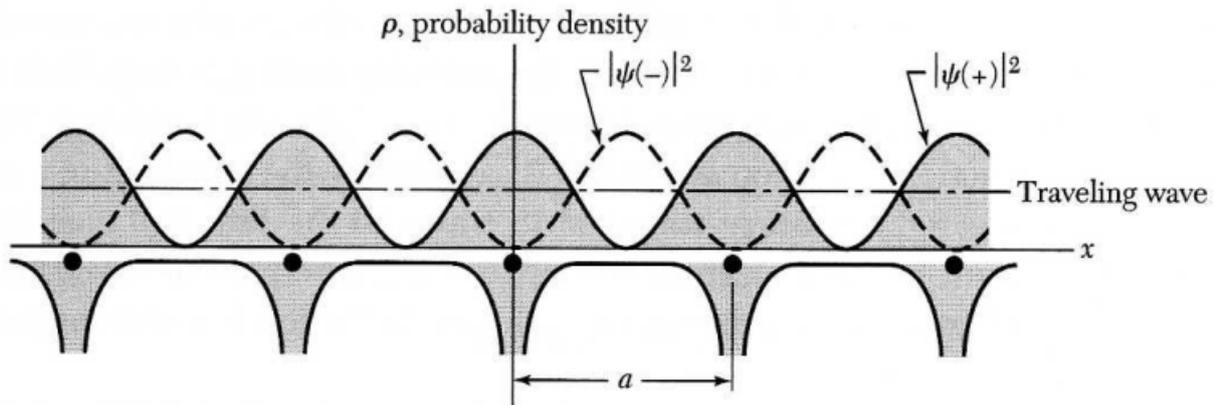


Figura 18 – Distribuição de densidade de probabilidade,  $\rho$ , na rede para uma onda progressiva,  $|\psi(-)|^2$  e  $|\psi(+)|^2$

Fonte: Kittel (2006, p. 143)

da ordem de um trilhão de dólares. Dentre os vários dispositivos que têm semicondutores como base, podemos citar transistores, comutadores, diodos, células fotovoltaicas, detectores, sensores, termistores entre outros. Especialmente para o Si, temos uma vasta área de aplicação e pode-se dizer que seja a base das indústrias de componentes elétricos e eletrônicos, estando presente em circuitos integrados e microprocessadores bem como tiristores para uso em altas voltagens. Para que seja utilizado como camada ativa, estes semicondutores precisam necessariamente serem dopados, conforme discutiremos nesta seção.

Baseados nas definições apresentadas na seção 3.3, pode-se afirmar que materiais semicondutores e isolantes apresentam a banda de valência totalmente preenchida e que está separada da banda de condução por uma região de gap. Um esquema ilustrando esta característica pode ser visto na figura 20. Usualmente, semicondutores puros são denominados intrínsecos. Nestes casos, a condutividade do material é definida pela quantidade de portadores de carga (elétrons ou buracos) presentes na banda de valência (BV) e na banda de condução (BC). A promoção de portadores de carga dos estados ocupados para desocupados ocorre por excitação térmica ou por campo elétrico e gera pares elétrons-buracos que interagem por meio de forças eletrostáticas. Sabendo-se que os semicondutores como o Si são formados por ligações covalentes, podemos entender o processo de excitação térmica, por exemplo. Os elétrons de valência podem eventualmente, por agitação térmica, "abandonarem" a ligação, deixando um buraco. Este elétron torna-se então "livre" para se locomover no material como vemos na figura 21. Se há apenas alguns portadores na BC ou de BV, observa-se a condução de eletricidade. Na realidade, os buracos também podem se locomover em sentido contrário ao dos elétrons. Para fins de aplicações, correntes de elétrons ou buracos podem ser utilizadas. Para se entender a dinâmica dos portadores no

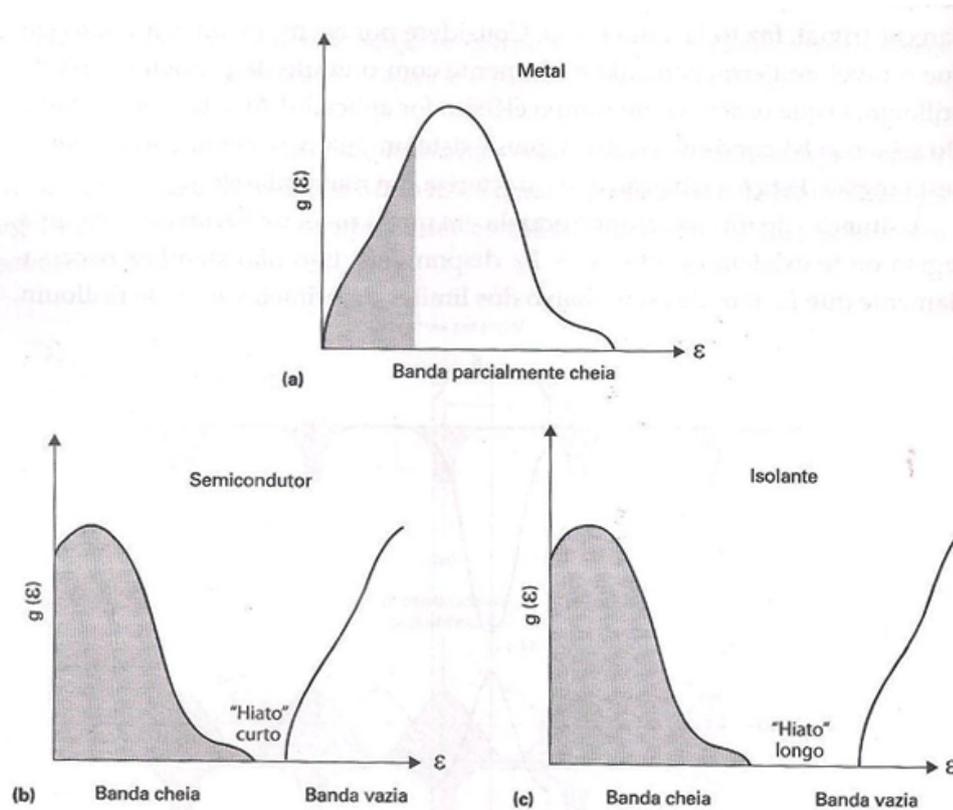


Figura 19 – Ilustração de metais, semicondutores e isolantes, mostrando a posição do nível de Fermi em relação ao topo da banda.

Fonte: Ivan e Jesus ()

material semiconductor, é necessário conhecer a estrutura de bandas. Os valores do gap podem ser obtidos da subtração da energia da BC e da BV, como definido na equação 3.26.

$$E_{gap} = E_{BC} - E_{BV} \quad (3.26)$$

Semicondutores podem ter gaps de energia diretos ou indiretos. Quando o topo da BV e o fundo da BC ocorrem em um mesmo valor de vetor de onda, teremos um semiconductor de gap direto. Um fóton pode ser absorvido e formam-se pares elétron-buraco. Diferentemente, quando o topo da BV e o fundo da BC ocorrem valores distintos de vetor de onda, o material é dito de gap indireto. Assim sendo, as transições eletrônicas com energia da ordem de  $E_{gap}$  só ocorrem quando assistidas por fônons. Ou, em outras palavras, transições estimuladas por fótons não satisfazem a lei de conservação do momento. Considere um fóton com energia  $\hbar\omega$  e vetor de onda  $k_f$ , um fônon com vetor de onda e energia dadas por  $\hbar\Omega$  e vetor de onda  $K_F$  e  $K_c$ , a separação, em vetor de onda, entre o topo da BV e o fundo de BC. A lei de conservação seria definida pela equação 3.27:

$$k_f = k_c + K_F \approx 0 \quad e \quad \hbar\omega = E_{gap} + \hbar\Omega. \quad (3.27)$$

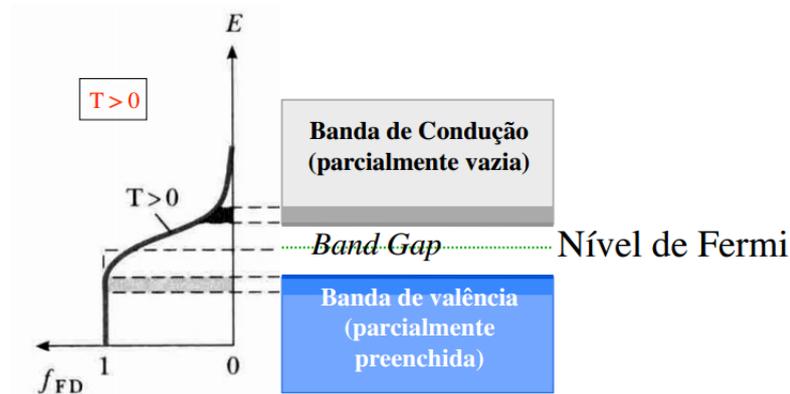


Figura 20 – Diagrama de bandas de um semiconductor intrínseco. Em  $0k$ , a condutividade é nula, porque todos os estados da banda de valência estão ocupados. A uma temperatura finita, alguns elétrons são termicamente excitados da banda de valência para a banda de condução, onde podem contribuir para a corrente elétrica. Portadores gerados desta forma são chamados de “intrínsecos”.

Fonte: <http://www.unifei.edu.br/diversos/gepes-grupos-pesquisa>

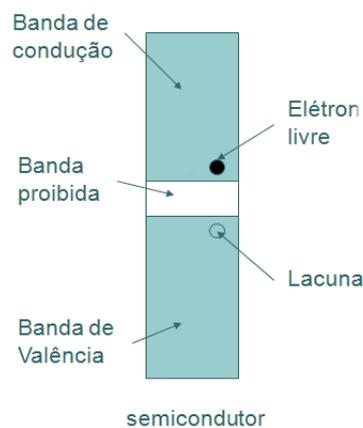


Figura 21 – Lacuna na Banda de Valência em consequência da excitação térmica, ocorrendo assim o salto do elétron para a banda de condução

Para esta faixa de energia, o vetor de onda do fóton é praticamente desprezível. Para a transição envolvendo 3 "partículas" faz com que a probabilidade de transição seja baixa.

Para aplicações de tecnológicas, muito raramente se usam semicondutores puros. O controle das propriedades destes materiais é feita por meio de impurezas introduzidas de forma controlada (dopantes) na estrutura do semiconductor. Nestes casos, o dopante pode substituir um átomo da rede e é denominado de impureza substitucional ou localizar-se entre átomos da rede, sendo denominado de impureza intersticial. A presença de dopantes altera consideravelmente as propriedades eletrônicas do semiconductor e estes materiais são denominados de semicondutores extrínsecos. Para o Si, um elemento do grupo IV, os dopantes mais comuns são os elementos dos grupos III e V. Especificamente, os dopantes

mais utilizados são boro e fósforo, que são introduzidos como impurezas substitucionais.

O Si é tetravalente. Ao substituímos um átomo de Si por um átomo trivalente como o B (ver figura 22), teremos uma ligação pendente. Nesta situação, teremos adição de estados desocupados ou buracos na matriz semicondutora. É usual que tais impurezas recebam a denominação de aceitadoras. Por outro lado, se introduzirmos um átomo pentavalente como o P, teremos o quinto elétron do P desemparelhado e este tipo de impureza é conhecida como impureza doadora (ver figura 23). Atualmente, a mudanças eletrô-

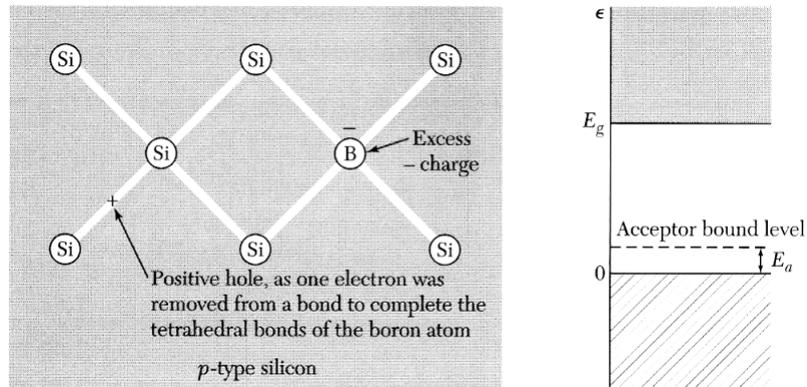


Figura 22 – O átomo de boro é chamado de aceitador porque, ao se ionizar, aceita um elétron da banda de valência. O boro possui três elétrons de valência um a menos que o silício. Assim, para formar ligações covalentes com os átomos vizinhos de silício, o boro remove um elétron de uma ligação covalente Si-Si, deixando um buraco na banda de valência do silício.

Fonte: Kittel (2006, p. 182)

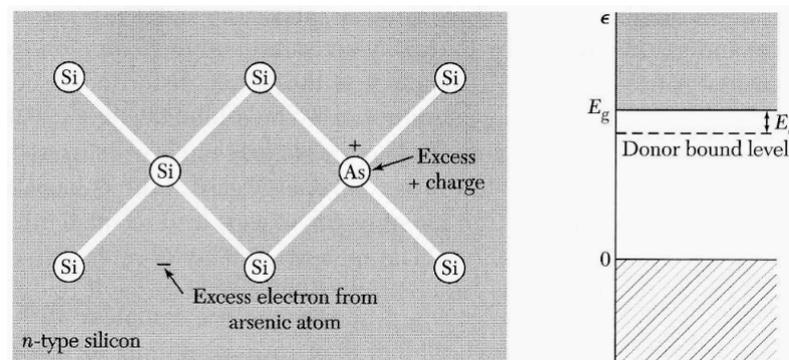


Figura 23 – O átomo de arsênio é chamado de doador porque, ao se ionizar, doa um elétron para a banda de condução. O arsênio possui cinco elétrons de valência, mas o silício possui apenas quatro. Assim, quatro elétrons do arsênio formam ligações covalentes com os átomos vizinhos de silício e o quinto pode contribuir para a condução de corrente elétrica.

Fonte: Kittel (2006, p. 181)

nicas introduzidas por dopantes na estrutura de semicondutores é bem conhecida e pode ser determinada de forma quantitativa. Partindo-se do princípio que para semicondutores

intrínsecos, a energia de Fermi está no meio do gap, podemos observar na figura 24. Para

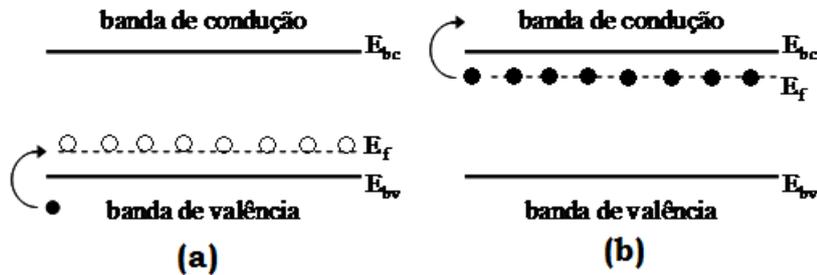


Figura 24 – Estrutura eletrônica para um semicondutor tipo p (impureza aceitadora) (a) e um semicondutor tipo n (impureza doadora) (b).

impurezas aceitadoras ou impurezas do tipo p, há introdução de estados vazios dentro do gap e próximos da BV e para impurezas doadoras ou impurezas do tipo n, há introdução de estados vazios dentro do gap e próximos da BC. A denominação semicondutor tipo n ou tipo p é muito conhecida. As junções destes materiais formando o que conhecemos como junção pn é utilizada na construção de dispositivos eletrônicos.

## 4 Teoria da Densidade Funcional (DFT)

Com o arcabouço teórico introduzido nos capítulos anteriores, estamos agora em condições de resolver a equação de Schrödinger para um sistema cristalino. Foi em 1925 que o físico austríaco Erwin Schrödinger marcou o início da Mecânica Quântica moderna ao propor a famosa equação que hoje tem o seu nome. Esta equação enganadoramente simples determina a função de onda quântica de um sistema - seja ele um átomo, uma molécula ou um sólido - que por sua vez contém toda a informação necessária para determinar o estado do sistema (MARQUES; S.BOTTI, 2007). Para resolver problemas de muitos corpos na mecânica quântica, podemos usar a equação de Schrödinger independente do tempo e essa descrição matemática é bem estabelecida:

$$H\Psi = E\Psi \quad (4.1)$$

O Hamiltoniano completo, não relativístico, em unidades atômicas, do sistema é dado por:

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{a=1}^M \frac{1}{2M_a} \nabla_a^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{a=1}^M \sum_{b>a}^M \frac{1}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} - \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^M \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} \quad (4.2)$$

Verificando a equação 4.2, onde  $M_a$  é a massa do núcleo,  $r_i$  é a posição do  $i$ -ésimo elétron e  $r_a$  é a posição do  $i$ -ésimo átomo, os dois primeiros termos da esquerda representam o operador energia cinética do elétron e do núcleo, respectivamente. Os dois termos seguintes representam a interação coulombiana repulsiva entre os elétrons e dos núcleos, por último a interação Coulombiana atrativa entre os elétrons e núcleos atômicos. Esse sistema apresentado é impossível resolver analiticamente. Temos  $3(M+N)$  graus de liberdade acoplados em um problema de muitos corpos. Utilizamos os símbolo M para os núcleos e N para elétrons. Para tentarmos alguma solução, simplificações precisam ser realizadas. Uma primeira tentativa e que constitui um dos primeiros passos para resolução de 4.2 é a aproximação de Born-Oppenheimer. Esta aproximação nos permite resolver duas equações com  $3M$  e  $3N$  graus de liberdade e será discutida na seção 4.1. propõe.

### 4.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Uma das aproximações fundamentais para iniciarmos a solução do problema de muitos corpos (ver equação 4.2) é o desacoplamento do grau de liberdade eletrônico e nuclear, conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer (BORN; OPPENHEIMER, 1927). Podemos reescrever a equação 4.2 em termos de operador temos:

$$\widehat{H}^T \Phi(\mathbf{R}_\mu) \psi_{\mathbf{R}}^l = (\widehat{T}_I + \widehat{V}_{II} + \widehat{V}_{eI} + \widehat{T}_e + \widehat{V}_{ee}) \Phi(\mathbf{R}_\mu) \psi_{\mathbf{R}}^l = E \Phi(\mathbf{R}_\mu) \psi_{\mathbf{R}}^l \quad (4.3)$$

Podemos escrever 4.3, fisicamente considerando a diferença entre massas dos núcleos e dos elétrons, sendo que os núcleos são mais pesados que os elétrons, é razoável supor que o movimento dos núcleos, em geral, não afeta o estado dos elétrons. Ou, em outras palavras, quando há mudança de posição dos núcleos, a densidade eletrônica se reajusta quase instantaneamente ou adiabaticamente. Utilizar esta aproximação basicamente significa que ignoraremos a ação do operador energia cinética dos núcleos na função de onda dos elétrons. Assim sendo, não faremos correções em  $\psi_{\mathbf{R}}^l$  devido ao movimento dos núcleos. Como consequência, o termo de energia cinética do núcleo pode ser desprezada e o termo de interação elétron-núcleo pode ser tratado como constante (DANTAS, 2009). Podemos reescrever a equação 4.3 apenas como:

$$\underbrace{(\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eI})}_{\hat{H}_{ele}} \psi_{\mathbf{R}}^{(l)} = E_{\mathbf{R}}^{(l)} \psi_{\mathbf{R}}^{(l)} \quad (4.4)$$

O operador  $\hat{H}_{ele}$  é denominado de hamiltoniano eletrônico e  $[\hat{H}_{ele}, \mathbf{R}] = 0$ . Na equação 4.4 temos os estados eletrônicos desacopladas do movimento nuclear e a função de onda  $\psi_{\mathbf{R}}^l$  bem como o autovalor  $E_{\mathbf{R}}^{(l)}$  de energia dependem parametricamente das coordenadas eletrônicas. Considerando a argumentação que o operador de energia cinética dos elétrons  $\hat{T}_e$  têm efeito desprezível sobre as coordenadas nucleares a equação 4.3, pode ser reescrita como:

$$(\hat{T}_I + \hat{V}_{II} + E_{\mathbf{R}}^{(l)}) \Phi(\mathbf{R}_{\mu}) \psi_{\mathbf{R}}^{(l)} = E \Phi(\mathbf{R}_{\mu}) \psi_{\mathbf{R}}^{(l)} \quad (4.5)$$

Admitimos que:

$$\hat{T}_I(\Phi(\mathbf{R}_{\mu}) \psi_{\mathbf{R}}^{(l)}) \simeq \psi_{\mathbf{R}}^{(l)}(\hat{T}_I \Phi(\mathbf{R}_{\mu})) \quad (4.6)$$

Na equação 4.6 não são feitas correções na função de onda eletrônica devido ao movimento dos núcleos, assim admitimos que os movimentos dos núcleos não causam transições eletrônicas. Após a aproximação Born-Oppenheimer obtemos:

$$(\hat{T}_I + \hat{V}_{II} + E_{\mathbf{R}}^{(l)}) \Phi(\mathbf{R}_{\mu}) = E \Phi(\mathbf{R}_{\mu}) \quad (4.7)$$

onde a dependência eletrônica está embutida em  $E_{\mathbf{R}}$ . Os termos  $\hat{V}_{II} + E_{\mathbf{R}}$  definem o potencial efetivo de interação entre os núcleos. Mesmo com a aproximação Born-Oppenheimer, resolver esta equação ainda é lidar com um problema de muitos corpos interagentes com 3n graus de liberdade.(SOUSA, 2010). Na próxima seção iremos discutir o método que pode resolver esse problema de muitos corpos, se chama DFT (Teoria da Densidade Funcional).

## 4.2 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT - Density Functional Theory), é um método para resolver sistemas de muitos corpos utilizando a densidade eletrônica como

variável fundamental. A DFT é, neste sentido, diferente dos métodos que se baseiam na função de onda, como por exemplo o método Hartree-Fock. Na década de 20, O modelo de Thomas-Fermi foi desenvolvido independentemente por Llewellyn Thomas (THOMAS, 1927) e Enrico Fermi (FERMI, 1928), esse modelo foi o primeiro a tentar descrever sistemas de muitos elétrons com base na densidade eletrônica, apesar de haver certas inconsistências, serviu como base conceitual uma vez que assume a densidade eletrônica  $n(\mathbf{r})$  como variável fundamental. A aplicação da Teoria do Funcional da Densidade para átomos, moléculas e sólidos vem crescendo bastante e desde a última década e este método tem se mostrado o mais eficiente para cálculo de propriedades eletrônicas e estruturais do estado fundamental (VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2004) de sistemas de muitos corpos. Não há exagero em afirmar que a DFT alçou a simulação de materiais a um patamar que nunca seria alcançado com métodos baseados na função de onda. Utilizando DFT, a equação 4.4, uma função de onda de  $3n$  variáveis (desconsiderando o grau de liberdade de spin),  $\psi$ , pode ser obtido utilizando a densidade eletrônica. A energia do estado fundamental de um sistema de muitos corpos fica dada por:

$$\begin{aligned} E[n(\mathbf{r})] &= \langle \psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eI} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{eI} | \psi \rangle = \\ &= F[n(\mathbf{r})] + \int n(\mathbf{r}) V_{eI}(\mathbf{r}) d(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (4.8)$$

O termo  $F[n(\mathbf{r})]$  da equação 4.8 é denominado de funcional universal e sua forma funcional em termos da densidade não é conhecida, entretanto é válido para qualquer sistema de  $n$  elétrons. As bases da DFT encontram-se no trabalho de Hohenberg e Kohn (HK) (HOHENBERG; KOHN, 1964) e têm por base dois teoremas:

**Teorema 1** - *Para qualquer sistema de partículas interagentes, em um potencial externo  $V(\mathbf{r})$ , a densidade eletrônica do estado fundamental,  $n_0(\mathbf{r})$ , determina univocamente o potencial  $V(\mathbf{r})$  a menos de uma constante aditiva.*

**Teorema 2** - *A energia do estado fundamental  $E[n_0(\mathbf{r})]$  é mínima para a densidade  $n(\mathbf{r})$  exata. Neste caso,  $E[n_0(\mathbf{r})] < E_v[\tilde{n}(\mathbf{r})]$ , para qualquer  $\tilde{n}(\mathbf{r}) \neq n_0(\mathbf{r})$ .*

A partir dos teoremas de HK podemos escrever o valor esperado do Hamiltoniano no estado fundamental como:

$$E_0 = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = E[n(\mathbf{r})(x, y, z)] \quad (4.9)$$

### 4.3 Equação de Kohn-Sham

Só com os teoremas HK não é possível encontrar  $E_0$ . Kohn-Sham(KS)(KOHN; SHAM, 1965) desenvolveram um método para calcular o funcional densidade. A ideia foi mapear o sistema de elétrons interagentes em um sistema não interagente, denominado auxiliar ou de referência, cuja densidade do estado fundamental,  $n(\mathbf{r})$ , é a mesma obtida para o

sistema de muitos corpos (SOUSA, 2010). Como vemos a equação 4.10, a densidade de estado fundamental do sistema auxiliar é dada por:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (4.10)$$

$\psi_i(\mathbf{r})$  são os orbitais de um elétron de KS, solução da equação:

$$\widehat{H}_{KS}\psi_i\mathbf{r} = \epsilon_i\psi_i\mathbf{r} \implies -\left(\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r})\right)\psi_i\mathbf{r} = \epsilon_i\psi_i\mathbf{r}, \quad (4.11)$$

sendo  $\epsilon_i$  são os autovalores de energia e  $m$  é a massa do elétron. Os orbitais de KS formam um conjunto completo e ortonormal  $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$ , os teoremas de HK são relevantes uma vez que garantem que, para a densidade de estado fundamental, o potencial  $V_{KS}(\mathbf{r})$  é determinado. Assim na formulação de KS, reescrevemos a equação 4.8:

$$E_{KS}[n(\mathbf{r})] = E[n(\mathbf{r})] = T_a[n(\mathbf{r})] + \underbrace{E_H[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})]}_{V_{ee}} + \int n(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d(\mathbf{r}). \quad (4.12)$$

$F[n(\mathbf{r})]$

O primeiro termo representa a energia cinética do sistema de elétron não interagentes de KS, explicitamente:

$$T_a[n(\mathbf{r})] = T_a[\psi_i[n]] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \int \psi_i \nabla^2 \psi_i d(\mathbf{r}). \quad (4.13)$$

A energia de interação entre os elétrons foi dividida em duas partes distintas:  $E_H$  e  $E_{xc}$ .  $E_H$  está relacionada à interação coulombiana clássica da densidade das cargas denominado como potencial de Hartree:

$$E_H[n(\mathbf{r})] = \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'. \quad (4.14)$$

O terceiro termo,  $E_{xc}$ , contém as diferenças ( $T - T_a$ ) e ( $V_{ee} - V_H$ ). Temos a correlação cinética e a contribuição da troca e da correlação que deve ser adicionada ao potencial de Hartree pois temos que considerar o fato de que a presença de um elétron em  $\mathbf{r}$  reduz a probabilidade de encontrarmos um segundo elétron na posição  $\mathbf{r}'$  nas vizinhanças de  $\mathbf{r}$ . A energia de troca, relacionada ao princípio de Pauli, poderia ser calculada exatamente (apesar da inviabilidade no caso da DFT), mas a correlação não(SOUSA, 2010). O quarto termo  $V_{ext}$  é a soma de  $V_{II}$  e  $V_{eI}$ . Lembrando-se de que o potencial que assegura que a densidade de estado fundamental do sistema auxiliar coincide com a densidade de estado fundamental do sistema real, podemos diante dessa análise determinar este potencial através da minimização do funcional de KS na equação 4.12, usando o princípio variacional (VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2004; MARTIN, 2004; KOHANOFF, 2006). Obtemos assim,

$$V_{KS}(\mathbf{r}) = V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}[n(\mathbf{r})] + V_{ext}(\mathbf{r}), \quad (4.15)$$

sendo que

$$V_H(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (4.16)$$

e

$$V_{xc}[n(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (4.17)$$

Uma vez que a equação 4.11 não é linear, esta deve ser resolvida de forma autoconsistente (SCF - Self-Consistent Field), conforme detalhado no fluxograma 25. Iniciamos

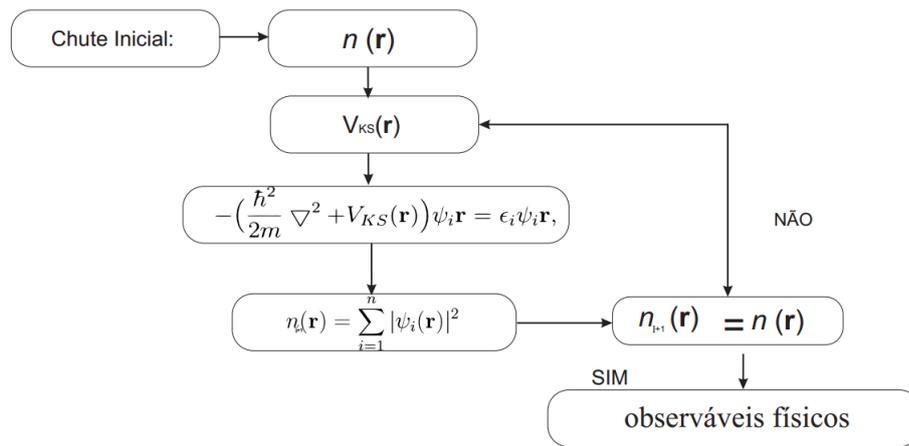


Figura 25 – Fluxograma para resolver equação 4.11

com um chute inicial para a densidade, em seguida calculamos  $V_{KS}$  o potencial efetivo, substituímos o resultado na equação de partículas independentes. A partir dos orbitais  $\psi_k(\mathbf{r})$  recalculamos a densidade, comparando-a com o valor inicialmente escolhido. Assim, prossegue-se sucessivamente até conseguir atingir o critério de convergência previamente estabelecido.

Das discussões anteriores, fica claro que uma vez conhecida a forma exata para o funcional  $E_{xc}$ , a energia do problema de muitos corpos seria exatamente determinada. Na prática, no entanto, há necessidade de aproximarmos o funcional  $E_{xc}$  (VIEIRA, 2010), como veremos na seção 4.4.

## 4.4 O Funcional de Troca e Correlação $E_{xc}$

Não sabemos escrever o termo de troca e correlação, que deve necessariamente ser aproximado. De fato, existem várias aproximações para  $E_{xc}$ , entretanto a aproximação mais simples e amplamente utilizada nas implementações da DFT é a Aproximação da Densidade Local (LDA - *Local Density Approximation*), proposta feita em 1964 por Hohenberg e Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964). Esta aproximação consiste em admitir que a densidade varia lentamente nas proximidades de  $\mathbf{r}$  e tratar o gás de elétrons não

homogêneo como localmente homogêneo (SOUSA, 2010). Assim, temos que:

$$E_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}^{LDA}(n(\mathbf{r}))d\mathbf{r} = \int n(\mathbf{r})(\epsilon_x^{LDA}(n(\mathbf{r})) + \epsilon_c^{LDA}(n(\mathbf{r})))d\mathbf{r}. \quad (4.18)$$

Onde  $E_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})]$  é a energia de troca e correlação por elétron de um gás de elétron homogêneo. O termo  $E_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})]$  não é conhecido exatamente, mas é obtido com precisão dos cálculos de Monte Carlo Quântico de Cerpley e Alder (CP) (CEPERLEY; ALDER, 1980) que fornece uma expressão para a densidade de partículas de um sistema homogêneo como aproximação para a densidade de um sistema não homogêneo, ou seja,  $\tilde{n}(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})$ . Apesar da simplicidade, a aproximação da densidade local fez história fornecendo bons resultados para muitos sistemas não homogêneos (VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2004). O segundo passo em direção ao aprimoramento dos funcionais  $E_{xc}$  nos leva ao conceito de aproximação generalizada de gradientes, ou GGA, a equação 4.18, pode ser reescrita assim:

$$E_{xc}^{GGA}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))F_{xc}(n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|)d\mathbf{r}, \quad (4.19)$$

Onde a função  $F_{xc}(n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|)$  (denominado "enhancement factor"), onde introduz  $\nabla n(\mathbf{r})$  como ingrediente adicional à aproximação local. O intuito é expandir a densidade em série de potências, mas não necessariamente ordem a ordem. Procedimento adotado na aproximação GGA. Existem diversas implementações as mais utilizadas são baseados nos trabalhos de Perdew (PERDEW, 1992), Beck (BECKE, 1988), PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996) e a PW-91 (PERDEW; WANG, 1992). Comparativamente à LDA, podemos afirmar que os funcionais GGA fornecem maior precisão nos valores de energias atômicas e energias de ligação. Por exemplo, destacamos a melhora na descrição das ligações de hidrogênio (que são preditas serem "mais ligadas" pelo funcional local (SOUSA, 2010)). Vale ressaltar que o LDA é um funcional bem sucedido na descrição das propriedades semicondutoras, contudo, deve-se notar que, tanto funcionais do tipo LDAs ou GGAs apresentam deficiências formais que podem ser mapeadas a uma série de falhas como, por exemplo, na subestimação do *gap* de energias, tratamento de sistemas fortemente correlacionados, na dissociação molecular, na transferência de carga, e outros (COHEN; MORI-SANCHES; YANG, 2008). Nossa estratégia é de, muitas vezes, realizar o mesmo cálculo utilizando um e outra aproximação (LDA e GGA) para comparação de resultados.

## 4.5 Métodos da DFT

Para solucionar o problema de muitos corpos, além das aproximações para cálculo de  $E_{xc}$ , necessitamos escrever a forma funcional dos orbitais de uma partícula ( $\psi_i$ ) e também o potencial de interação entre elétrons e núcleos. Nesta seção, discutiremos os métodos da DFT utilizados nestes casos.

### 4.5.1 Bases de Ondas Planas - PW (*Plane Waves*)

Neste trabalho, utilizamos funções de base do tipo ondas planas para escrever os orbitais de uma partícula. Esta escolha é conveniente porque estamos trabalhando com sistemas com simetria translacional e utilizando o teorema de Bloch. O método é chamado método da Expansão em Ondas Planas (PW) (VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2004) e torna a representação dos orbitais de KS mais simples. Assim, para um dado estado eletrônico  $\mathbf{k}$ , a função de onda pode ser expandida na forma:

$$\Psi_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (4.20)$$

A energia cinética máxima destas PW pode ser escrita como:

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq E_{cut}. \quad (4.21)$$

O termo  $E_{cut}$  é o valor de energia onde truncamos a expansão 4.21. A grande vantagem é que os coeficientes da expansão decrescem rapidamente com o valor de  $E_{cut}$ . O leitor deve atentar para a simplicidade em averiguar a convergência da base. Em nenhum outro método este procedimento é tão simples e direto.

### 4.5.2 Método Monkhorst e Pack (MK)

Nas seções anteriores apresentamos a DFT como um método para a solução do problema de muitos corpos. Todas as grandezas que necessitam ser calculadas, incluindo a densidade, envolvem necessariamente resolução de integrais sobre os pontos do espaço recíproco. No caso de um sólido, a soma sobre todos os estados ocupados pode ser substituída por uma integral sobre os pontos  $\vec{k}$  da primeira zona de Brillouin, já que a densidade de pontos  $\vec{k}$  permitidos é extremamente alta (SANTOS, 2009). Entretanto, é impossível integrar ou somar sobre infinitos pontos em uma implementação computacional. A estratégia é somar sobre alguns pontos da BZ. Resta a questão de quais seriam os pontos relevantes para solução das equações de KS e quais podem ser excluídos. Monkhorst e Pack (MK) desenvolveram uma metodologia para se determinar tais pontos. Considerando que  $g(\vec{k})$  é uma função periódica e que queremos integrar em  $\vec{k}$ , então o valor médio de  $g(\vec{k})$  na BZ pode ser escrito:

$$\langle g(\vec{k}) \rangle = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{BZ} g(\vec{k}) d^3k = \frac{1}{N_{\vec{k}}} \sum_{occ} g(\vec{k}) = \frac{1}{(N_{\vec{k}})_{occ}} \sum_{occ} g(\vec{k}) w(\vec{k}), \quad (4.22)$$

sendo  $\Omega$  o volume do cristal,  $N_{\vec{k}}$ , o número de pontos que entrarão no somatório e  $w(\vec{k})$  é o peso atribuído a cada um dos pontos utilizados no cálculo. Basicamente, como pode ser visto na igualdade da equação 4.22, o procedimento MK consiste em aproximar esta integral por uma soma em um número relativamente pequeno de pontos  $\vec{k}$  na BZ com diferentes pesos (os pontos são pesados pela simetria do espaço recíproco). O número de

pontos pode ser variado dependendo da necessidade, sendo normalmente escolhido para atender a critérios de convergência predeterminados (SANTOS, 2009). Além disso, não há necessidade de somar em todo a BZ, basta que façamos a soma dentro da zona irreduzível. Para um exemplo, podemos averiguar na seção 2.2.1.4, na qual apresentamos os pontos de alta simetria do espaço recíproco da rede FCC, que, por razões de simetria, o ponto  $\Gamma$  deve ter peso 1 quando comparado ao ponto de alta simetria L, que deve ser contado 8 vezes. Detalhes da metodologia podem ser encontrados no artigo (MONKHORST; PACK, 1976) e este método tem sido aplicado com sucesso para simulação computacional de materiais (SINGH, 2006).

## 4.6 Pseudopotenciais

Nesta seção, descreveremos sucintamente a aproximação dos Pseudopotencial (PP) que foi inicialmente desenvolvida na década de 40 e tem sido utilizada com sucesso para viabilizar cálculos de estrutura eletrônica de sistemas compostos por um grande número de átomos e utilizando ondas planas como funções de base. A limitação ao expandir os orbitais de KS em ondas planas (PW) advém do fato que nas regiões próximas ao núcleo atômico as funções de onda oscilam rapidamente. Como consequência, necessita-se de um grande número de ondas planas com pequeno comprimento de onda, implicando necessariamente em um grande número de termos no somatório 4.21 a fim de que se tenha uma representação fidedigna de  $\psi_i$ . A consequência prática é que deve-se aumentar muito a energia de corte ( $E_{cut}$ ) da base. Ou, em outras palavras, a descrição das regiões próximas ao núcleo torna o uso de funções de base do tipo ondas planas praticamente inviável. O uso de pseudopotencial pode resolver esse problema.

A aproximação PP é baseada na observação de que os elétrons mais externos (denominados de elétrons de valência) são importantes para a descrição das ligações químicas e propriedades de sólidos, enquanto aqueles internos (denominados de elétrons de caroço) não contribuem significativamente para estas propriedades (SOUSA, 2010). A idéia básica por trás desta teoria é muito simples: consiste em substituir o potencial dos elétrons de caroço por um potencial suave, o pseudopotencial, deixando a solução exata para os elétrons de valência. Com esta aproximação, reduzimos o número de elétrons tratados de forma explícita e, portanto, diminuindo o tamanho da expansão 4.21. O que efetivamente é feito é reescrever o potencial de KS (ver equação 4.15) de forma exata para os elétrons de valência e incluir os elétrons de caroço por meio de  $V_{ext}^{PP}(\mathbf{r})$ . Desta forma, para os elétrons de valência, que:

$$V_{ext}^{PP}[n_{valencia}(\mathbf{r})] = V_H[n_{valencia}(\mathbf{r})] + V_{xc}[n_{valencia}(\mathbf{r})]. \quad (4.23)$$

O procedimento para calcularmos  $V_{ext}^{PP}(\mathbf{r})$  baseia-se na resolução das equações de KS para o átomo com todos os elétrons e também com uma dada configuração. Na figura

27, apresentamos a resolução do átomo de Si utilizando o funcional de troca e correlação LDA. Obtida a solução exata com a metodologia de KS para o átomo, escolhemos um raio

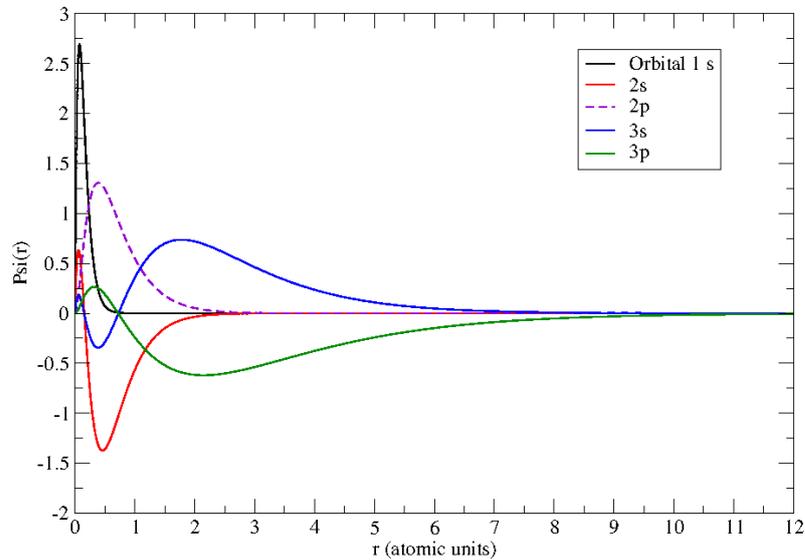


Figura 26 – Funções de onda all-electron - AE - para o átomo de Si utilizando o funcional de troca e correlação LDA.

de corte,  $r_{cut}$ , que basicamente definirá a separação entre a região em que utilizaremos o potencial exato e o pseudopotencial. Fora da região de caroço, a pseudofunção de onda é igual a função de onda real e, naturalmente, os resultados obtidos com PP para a região exata devem ser os mesmos obtidos com o potencial KS. Dentro da região de caroço, a função real é substituída por uma pseudofunção suave. Um exemplo prático é mostrado nas figuras 27 e 28. Nestas figuras, apresentamos a comparação entre a pseudofunção e a função real nas diferentes regiões espaciais para o átomo de Si. Os dados foram obtidos com o PWSCF (executável `ld1.x`). Os valores de raios de corte estão marcados por linhas tracejadas verticais e na figura 27 estão separados para cada um das componentes do momento angular. Nos cálculos com cristais ou moléculas,  $V_{ext}^{PP}(\mathbf{r})$  é obtido subtraindo as contribuições de  $V_H^{atomico}[n_{valencia}(\mathbf{r})]$  e  $V_{xc}^{atomico}[n_{valencia}(\mathbf{r})]$  de  $V_{ext}^{PPatomico}[n_{valencia}(\mathbf{r})]$ . Dentre as características de um pseudopotencial, podemos citar:

- transferibilidade: o pseudopotencial deve ser gerado de tal forma que possa descrever o átomo em diferentes configurações (ou ambientes químicos);
- suavidade: o pseudopotencial deve ter  $r_{cut}$  grande o suficiente para garantir pequenos valores de  $E_{cut}$ , mas sem prejudicar a transferibilidade (tanto suavidade quanto transferibilidade estão diretamente relacionadas aos valores de  $r_{cut}$ , sendo que o aumento do raio de corte aumenta a suavidade, mas prejudica a transferibilidade (SOUSA, 2010),) e

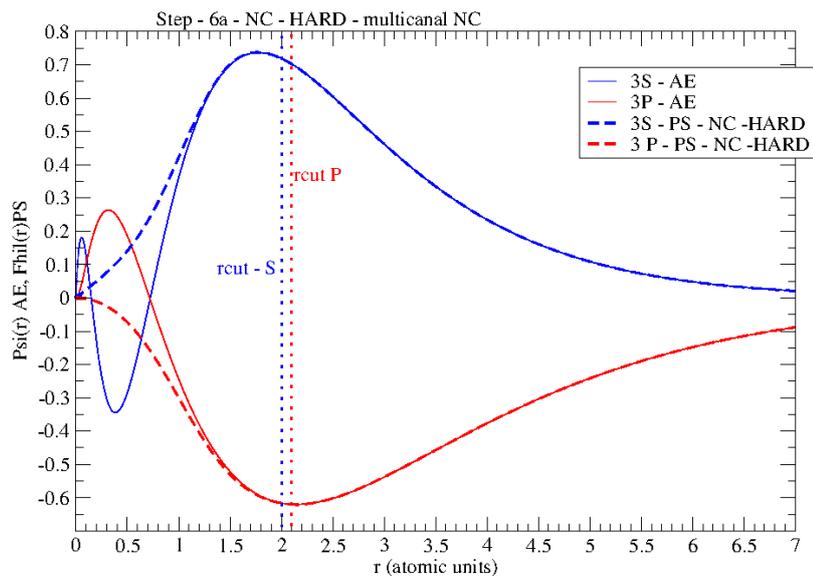


Figura 27 – Comparação entre as funções de onda all-electron - AE - e as pseudofunções de onda - PS - para um pseudopotencial de norma conservada e multicanal (diferentes componentes de momento angular estão separadas) para o átomo de Si. Este pseudopotencial foi gerado com o PWSCF e utilizando a receita de RRKJ.

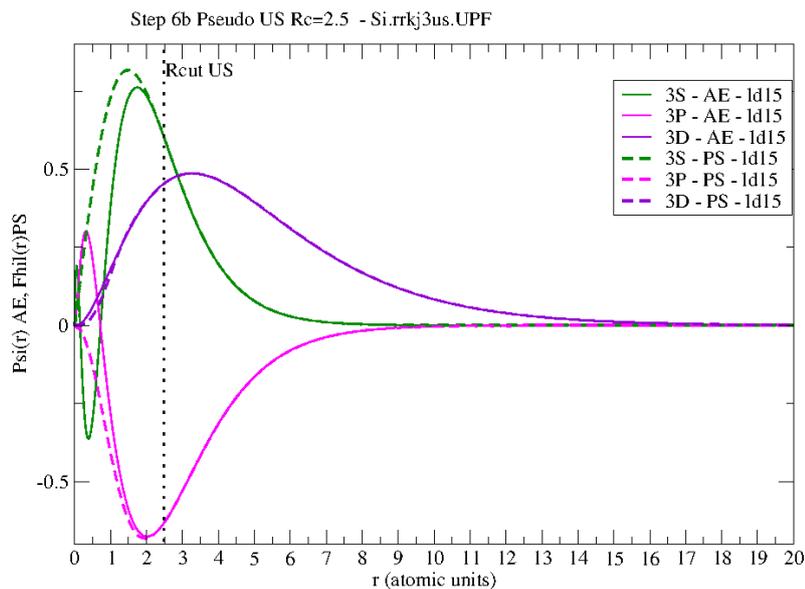


Figura 28 – Comparação entre as funções de onda all-electron - AE - e as pseudofunções de onda - PS - para um pseudopotencial ultrasuave para o átomo de Si. Neste caso, o gráfico mostra um dos testes de transferibilidade realizados para averiguar a qualidade do pseudopotencial. Este pseudopotencial foi gerado com o PWSCF e utilizando a receita de RRKJ.

- computacionalmente eficientes : o pseudopotencial deve ser total local e separável para permitir o menor esforço computacional possível.

Existem vários métodos métodos para construir o pseudopotenciais. Dentre os mais co-

nhecidos podemos citar as receitas de Troullier-Martins (TROULLIER; MARTINS, 1991), Von Barth-Car (BARTH, 1984), Rappe-Rage-Kaxiras-Joannopoulos (RRKJ) (RAPPE et al., 1990), Vanderbilt (VANDERBILT, 1990), entre outros.

#### 4.6.1 Pseudopotenciais de norma conservada

Um dos pseudopotenciais mais utilizados hoje em dia são chamados pseudopotenciais de norma conservada, e apresentam as seguintes propriedades de acordo com Haman, Schluter e Chiang (HAMANN; CHIANG, 1979):

- Os autovalores de  $\epsilon_i$  obtidos para os estados de valência atômicos devem ser por construção idênticos aos autovalores  $\epsilon_i^{ps}$  obtidos com o pseudopotencial;
- As autofunções relativas à "solução exata" e à solução obtida com o pseudopotencial devem ser iguais para  $r > r_c$ ;
- As integrais de 0 a  $r$ ,  $r > r_{cut}$  das densidades de carga da "solução exata" devem ser iguais às das soluções obtidas com o pseudopotencial;
- A derivada logarítmica da pseudofunção deve convergir para a da "função de onda exata", para  $r > r_{cut}$ .

A receita completa para construção dos pseudopotenciais de norma conservada é discutida no artigo (TROULLIER; MARTINS, 1991).

#### 4.6.2 Pseudopotenciais Ultra Suaves (*Ultrasoft* ou de Vanderbilt)

Os Pseudopotenciais de norma conservada trouxeram um impulso aos estudos das propriedades eletrônicas de materiais, principalmente materiais que exibem ligações covalentes do tipo *sp*. Entretanto para estudo de outros materiais, formados por metais de transição ou elementos da segunda coluna da tabela periódica, ainda é necessário um grande esforço computacional, ou seja, uma grande expansão em ondas planas (DALPIAN, 2003). Vanderbilt (VANDERBILT, 1990) e Blöchl (BLOCHL, 1990), propuseram de forma independente, duas mudanças na receita geração de pseudopotenciais que deu origem aos pseudopotenciais ultrasuaves:

- a inclusão de mais de uma energia de referência para a pseudofunção de onda, garantindo uma excelente transferibilidade inclusive para raios de cortes grandes;
- a relaxação na condição de conservação da norma (a conservação da norma passa a ser garantida durante o procedimento de autoconsistência).

Podemos ver nas figuras 27 e 28, uma comparação para um pseudopotencial norma conservada (figura 27) em contraste com o pseudopotencial ultrasoft (figura 28). Mas, o Si não é um átomo que tenha grandes diferenças de raios de corte para as duas receitas. Um exemplo dramático, pode ser visto na figura 29. A comparação entre os valores de  $E_{cut}$

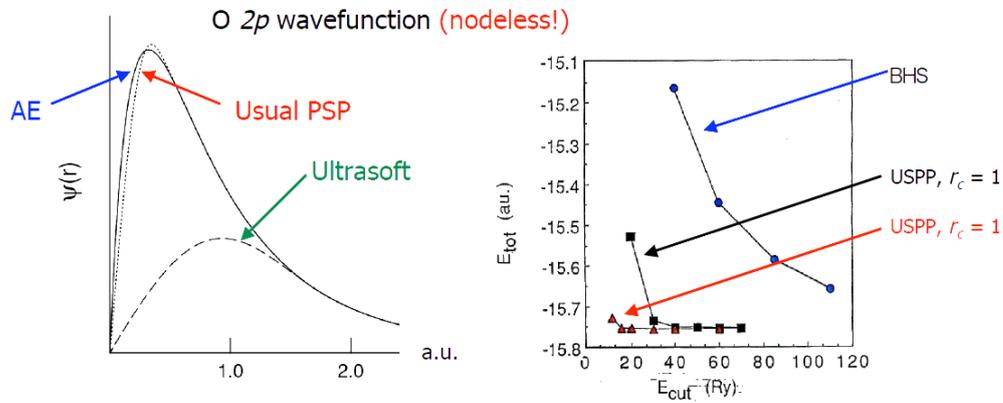


Figura 29 – Comparação entre a função de onda all-electron - AE - e as pseudofunções de onda - PS - de norma conservada e ultrasuave para o caso do O (função 2s). Incluímos ainda os valores da energia de corte para convergência da energia total utilizando os diferentes pseudopotenciais (Fonte: Vanderbilt Ultrasoft Pseudopotential site: <http://www.physics.rutgers.edu/~dhv/uspp>).

e  $r_{cut}$  para pseudopotenciais de oxigênio obtidos por diferentes receitas não deixa margem para dúvida quanto à suavidade dos pseudopotenciais ultrasuaves. O procedimento de pseudopotenciais ultra suaves é muito utilizado para cálculos de estrutura eletrônica, afim de diminuir o tempo computacional, isso significa um grande avanço. No presente trabalho utilizamos pseudopotenciais ultrasoft, apesar que os pseudopotenciais de norma conservada é conveniente para solução do problema de muitos corpos.

## 5 Investigação das Propriedades Estruturais e Eletrônicas do Silício *Bulk*

Neste capítulo, descreveremos os resultados para propriedades eletrônicas e estruturais para um sistema multieletrônico, o cristal de Si, obtida utilizando DFT, como implementada no código de domínio público *Quantum-Espresso* (GIANNOZZI et al., 2009). Conforme descrito na seção 1.5.1, o Si cristaliza numa estrutura tipo diamante numa rede cúbica de face centrada com aresta da célula cúbica convencional de 5.431 Å (KITTEL, 2006). A célula primitiva contém 2 átomos situados nas coordenadas (0,0,0) e  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ , enquanto a célula convencional contém 8 átomos na base. Ambas as estruturas podem ser vistas nas figuras 5 e 5. Cada átomo faz quatro ligações com seus vizinhos, formando um cristal com ligações covalentes. Para estudo das propriedades do Si Bulk utilizando

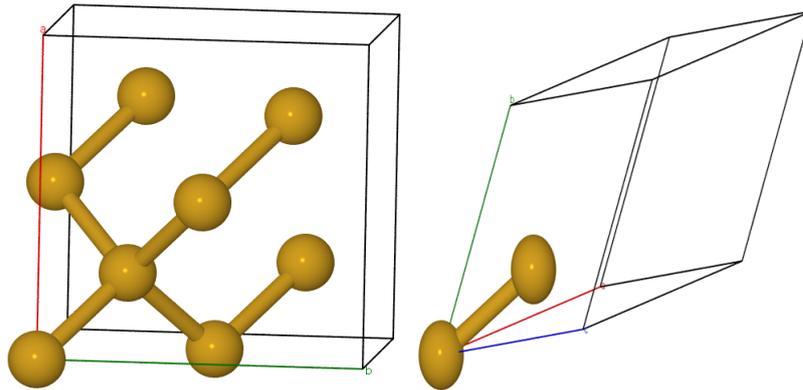


Figura 30 – a) Lado esquerdo célula convencional e lado direito célula primitiva para o cristal de Si.

o *Quantum-Espresso* (GIANNOZZI et al., 2009) e o método DFT, é necessário definir a célula unitária no input do programa. Um arquivo de input pode ser visto na figura 31. Este arquivo é dividido em seções denominadas *namelist* e *input cards*. As seções *namelist* iniciam com o símbolo `&` e terminam com o comando `/`, são lidas em uma ordem específica e constituem um padrão de programação em fortran. Dentro de cada uma dessas seções se adicionam as variáveis específicas (*keyword*) que controlam a execução da tarefa. Para o PWSCF, as *namelists* `&control`, `&system` e `&electron` são obrigatórias. As demais são adicionadas de acordo com a necessidade *Input cards*, por outro lado, são específicos do programa PWSCF e são utilizados para declarar dados de *input* que sempre são necessários para executar o programa.

Para definir a estrutura cristalina do Si, utilizamos, inicialmente, a *namelist &system*. O valor do parâmetro de rede está definido na variável  $celldm(1) = 10.26 \text{ Bohr} = 5.431 \text{ \AA}$ . O leitor deve atentar que este é o valor experimental para o parâmetro de rede. A

```

&control
  calculation='scf'
  restart_mode='from_scratch',
  pseudo_dir = 'diretório',
  prefix='Si_bulk_relax_pbe'
  nstep=5000,
/
&system
 ibrav= 2,
  celldm(1)=10.26,
  nat= 2,
  ntyp= 1,
  ecutwfc =50.0,
  ecutrho=500.0,
/
&electrons
  diagonalization='david'
  mixing_mode = 'plain'
  mixing_beta = 0.3
  conv_thr = 1.0d-8
/
ATOMIC_SPECIES
Si 28.08600 Si.pbe-n-van.UPF
ATOMIC_POSITIONS {crystal}
Si 0.00000 0.00000 0.00000
Si 0.25000 0.25000 0.25000
K_POINTS {automatic}
8 8 1 1 1

```

Figura 31 – Input do Quantum Espresso (ou PWSCF) para um procedimento de autoconsistência do cristal de Si. Maiores detalhes no texto.

rede de Bravais é escolhida através da opção  $ibrav = 2$  (ver 5 e seção 1.5.1) e, como simularemos a célula primitiva, teremos  $nat = 2$ , isto é, dois átomos por célula unitária. A inclusão da base, isto é, a declaração das posições atômicas estão definidas na seção  $ATOMICPOSITIONS\{crystal\}$  e os valores inseridos estão escritos em unidades de parâmetro de rede  $\vec{a}$ . Por isso, o uso da variável  $\{crystal\}$ .

Conforme discutido na seção 4.5, utilizamos ondas planas como funções de base. Invariavelmente, o primeiro passo para simulação de materiais é a convergência da energia de corte da base e o parâmetro que define a extensão da base dentro do PWSCF é a variável  $E_{cut}$  na *namelist &system*. Para averiguar o valor adequado deste parâmetro, realizamos uma sequência cálculos de energia total para o cristal de Si, na qual testamos diferentes valores de  $E_{cut}$  (ver figura 33). Ou, em outras palavras, resolvemos as equações de KS para uma configuração nuclear fixa para os átomos da base. Assim sendo, o que foi feito foi a execução de um ciclo de autoconsistência (SCF) (ver figura 25). Esta tarefa é executada quando selecionamos o valor da variável  $calculation = 'scf'$  na *namelist &control*. Para que se execute o ciclo SCF é requerido que se estabeleça o critério de saída do loop SCF (ver figura 25). A inserção deste critério é feita por meio da *namelist &eletrons* e corresponde ao valor atribuído à variável  $conv\_thr$  que, em particular foi ajustado para  $conv\_thr = 1.0d-8 Ry$ . Assim, se o valor de  $n(\mathbf{r})$  me gera um potencial de KS que difere daquele utilizado como input do ciclo de SCF por uma quantidade maior que  $conv\_thr$ , uma nova densidade de entrada é gerada e novamente resolvemos a equação de KS. Este procedimento é repetido até que a convergência seja alcançada. Por razões de estabilidade numérica, não se utiliza uma nova densidade de entrada para cada iteração na qual o procedimento SCF não converge. Na prática, o que se faz é obter a nova densidade contendo uma porcentagem daquela utilizada no ciclo anterior. Optamos por promover uma mistura de 30% de composição nova para a densidade quando a convergência SCF

não é alcançada por meio do uso da variável "*mixing beta = 0.3*" na *namelist &eletrons*). Em geral, nossos cálculos têm convergido, em média, após 8 iterações.

A montagem do potencial de KS exige além de um chute inicial para densidade, um potencial de interação entre os elétrons internos e os núcleos, o pseudopotencial (ver seção 4.6). O arquivo contendo o pseudopotencial para o Si foi rotulado por "*Si.pbe-n-van.UPF*" na seção *ATOMICSPECIES*. Este é um pseudopotencial *ultrasuave*, gerado pela metodologia de Vanderbilt e com  $E_{xc} = PBE$ . O leitor deve atentar para o fato de que a variável *input dft = PBE* na *namelist &system* foi intencionalmente omitida do arquivo de input (ver figura 31). Isto significa que este parâmetro será lido diretamente do arquivo de pseudopotencial. O motivo para tal procedimento é evitar que se utilize pseudopotenciais gerados com funcionais de troca e correlação distinto daquele especificado no input. Com o uso de pseudopotenciais para os quais a conservação da norma não é garantida por construção mas durante o procedimento SCF, como é o caso dos pseudopotenciais ultrasuaves, é necessário que a variável *ecutrho* tenha valores muito maiores que quatro vezes o valor de  $E_{cut}$ . Em todos os resultados aqui apresentados, sempre utilizamos  $ecutrho = 10 * E_{cut}$ . Se esta variável for mantida no valor padrão, observamos um aumento da energia total com o aumento do tamanho da base, certamente um resultado que não encontra amparo na realidade física.

Finalmente, para a solução das equações de KS precisamos informar os pontos  $\mathbf{k}$  do espaço recíproco para os quais faremos o somatório da equação 4.20. Os pontos serão gerados pela metodologia de MK (ver seção 4.5.2) e, inicialmente, empregando uma grade "*8 8 8*", definido por meio do *input card KPOINTS{automatic}*. Deslocamos o centro da grade do ponto  $\Gamma$  (ponto de origem do espaço recíproco), utilizando o parâmetro "*1 1 1*" após a especificação da grade. Para fim de exemplificação do procedimento, na figura 32, representamos a operação de escolha de uma grade "*8 8*" para um sistema bidimensional. Fica claro nesta imagem o que significa a escolha de um grid centrado (em terminologia do PWSCF: "*8 8 0 0*") ou deslocado (em terminologia do PWSCF: "*8 8 1 1*"). Para o cristal de Si, deveríamos obter uma discretização do espaço com 512 pontos  $\mathbf{k}$ , mas, considerando as operações de simetria da célula de Wigner-Seitz e conseqüentemente da primeira BZ, foram gerados apenas 60 pontos irredutíveis e devidamente pesados por simetria.

Como um último comentário, lembramos que durante o procedimento de SCF, os núcleos não são movidos e permanecerão nas posições indicadas na seção *ATOMIC POSITIONS*.

Iniciamos as discussões dos resultados graficando na figura 33 o comportamento da energia total como função da energia de corte das ondas planas ( $E_{cut}$ ). Tendo por base os dados apresentados, averiguamos que a diferença na energia total é da ordem de 0,3 meV quando comparamos os dados obtidos com  $E_{cut} = 30Ry$  e  $E_{cut} = 50Ry$ , respectivamente. Assim sendo, consideramos que  $E_{cut} = 30Ry$  seja adequada e suficiente para o corte da

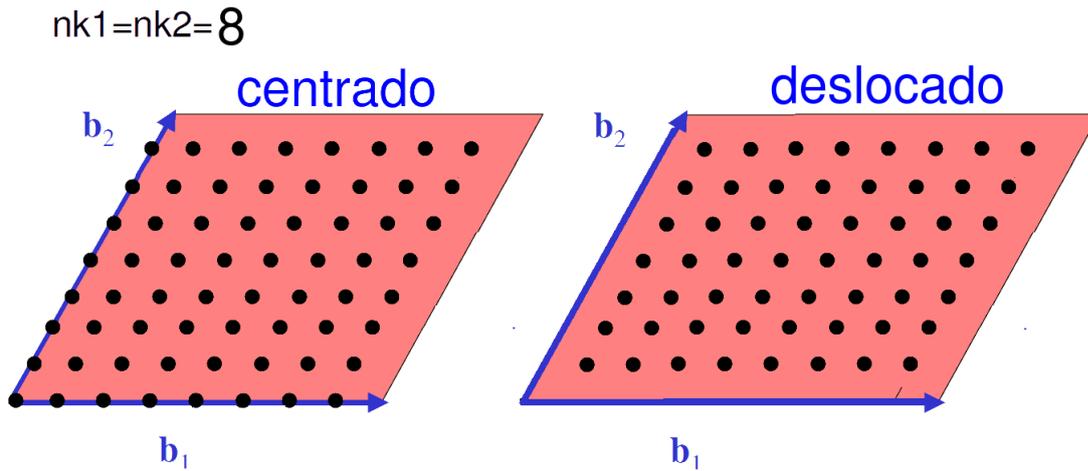


Figura 32 – Ilustração do procedimento de MK para gerar pontos  $\mathbf{k}$  do espaço recíproco para uma rede bidimensional. À esquerda representamos a operação de escolha de uma grade centrada em  $\Gamma$  "8 8 0 0" e à direita a operação de escolha de uma grade deslocada de  $\Gamma$  "8 8 0 0".

base de ondas planas.

Estabelecido o valor ideal para a energia de corte da base, é necessário verificar a convergência da grade de pontos  $\mathbf{k}$  utilizada para solucionar as equações de KS. Nossos resultados (ver figura 34) mostram que para 60 pontos  $\mathbf{k}$  (grade "8 8 8"), a variação na energia total comparada ao valor obtido com o 182 pontos  $\mathbf{k}$  (grade "12 12 12") é da ordem de microeV ( $\mu\text{eV}$ ). De fato, os dados mostram que poderíamos utilizar a grade "4 4 4" e ainda não diferiríamos do resultado com o 182 pontos  $\mathbf{k}$  de mais que 27 meV.

De posse dos principais parâmetros de cálculo convergidos (valores de energia de corte e de pontos  $\mathbf{k}$ ), podemos obter o parâmetro de rede e as posições atômicas que minimizam o funcional de KS. Cálculos para relaxação estrutural e otimização de célula unitária são realizados quando escolhemos "*calculation = 'vc-relax', vc = variable cell*" na *namelist &control*. Neste caso, é necessário acrescentar duas novas *namelists*: *&IONS* e *&CELL* e variáveis para controle dos processos de relaxação (ver figura 35). Diferentemente do caso anterior, aqui os átomos serão movidos para que a força entre eles seja minimizada. Estabelecemos o critério de minimização da força como sendo  $forccconvthr = 1.0D^{-4} \frac{Ry}{Bohr} = 0.00257 \frac{eV}{\text{\AA}}$ . Para a relaxação da célula unitária, definimos como critério de convergência  $pressconvthr = 0.5D0Kbar$ . Os valores otimizados dos parâmetros de rede, distâncias interatômicas e ângulos de ligação obtidos com os funcionais de troca e correlação LDA e PBE estão listados na tabela 3. Nossos resultados corroboram com a tendência observada tradicionalmente para relaxações de estruturas com funcionais LDA e GGA: os resultados LDA são sempre menores que os valores experimentais, enquanto que para os funcionais com gradientes da densidade, tendência oposta é identificada. Em ambos os casos, o erro relativo ao parâmetro de rede experimental é pequeno e da ordem de  $\pm 0.6\%$ . O ângulo de ligação reflete a hibridização  $sp^3$  e está próximo ao

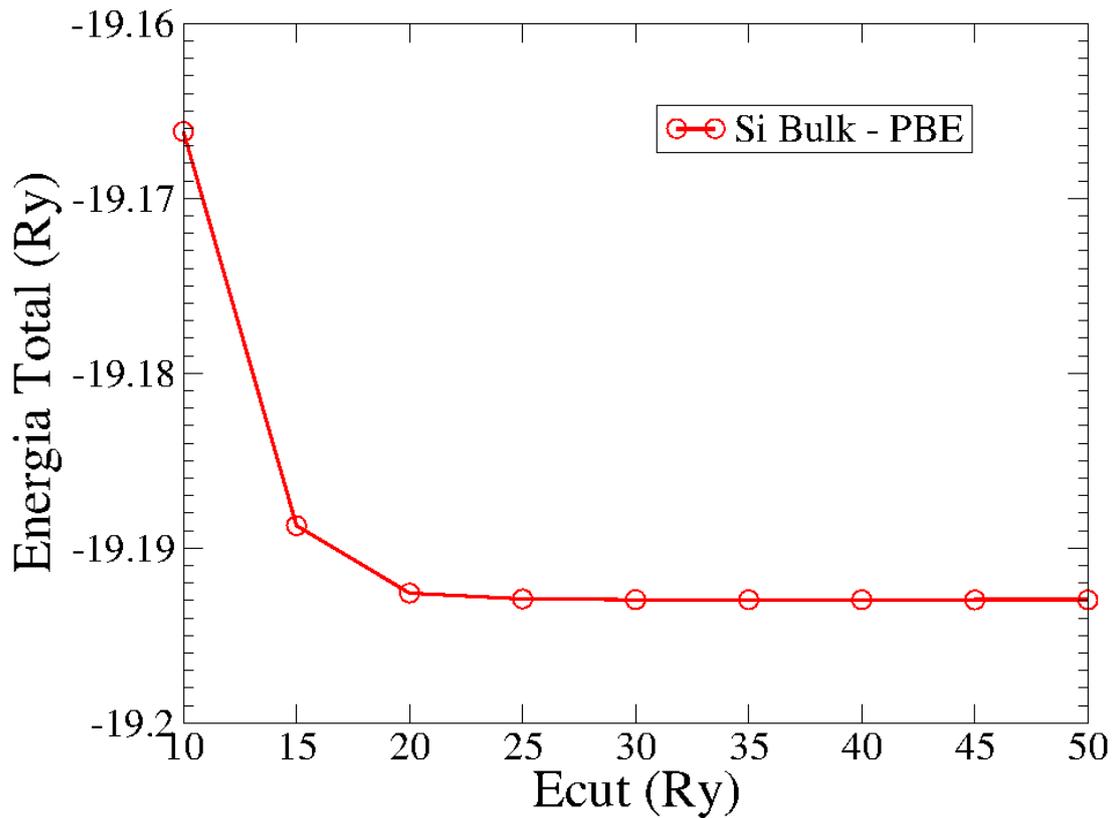


Figura 33 – Energia total DFT para o cristal de Si modelado com a célula primitiva como função a energia de corte das função de base tipo ondas planas (variável  $E_{cut}$ ). Dados obtidos com o funcional PBE.

Tabela 3 – Comparação entre os valores de parâmetro de rede ( $a_0$ ), distâncias e ângulos de ligação para o cristal de Si calculados com os funcionais de troca e correlação LDA e PBE e comparados com dados experimentais.

	$a_0$ (Å)	Erro (%)	Si-Si (Å)	Si-Si-Si ( $^\circ$ )
LDA	5.398	-0.610	2.3373	109.471
PBE	5.469	0.693	2.368	109.471
Expt.	5.431 <sup>1</sup>	-	2.35 <sup>1</sup>	109.5 <sup>1</sup>

<sup>1</sup>(KITTEL, 2006).

valor experimental,  $109.5^\circ$ . Em suma, estes dados mostram que a metodologia é adequada para descrever as propriedades de equilíbrio do cristal de Si.

Encontrada a situação de mínimo DFT para o cristal de Si, podemos investigar as propriedades eletrônicas do sistema. Na figura 36, apresentamos a densidade de carga (ou a densidade de probabilidade de encontrar os elétrons) para o cristal de Si obtida com o funcional PBE. Pode-se visualizar a densidade de carga sobre as regiões entre os átomos de Si adjacentes.

Para aplicações tecnológicas é importante conhecer a relação de dispersão na BZ

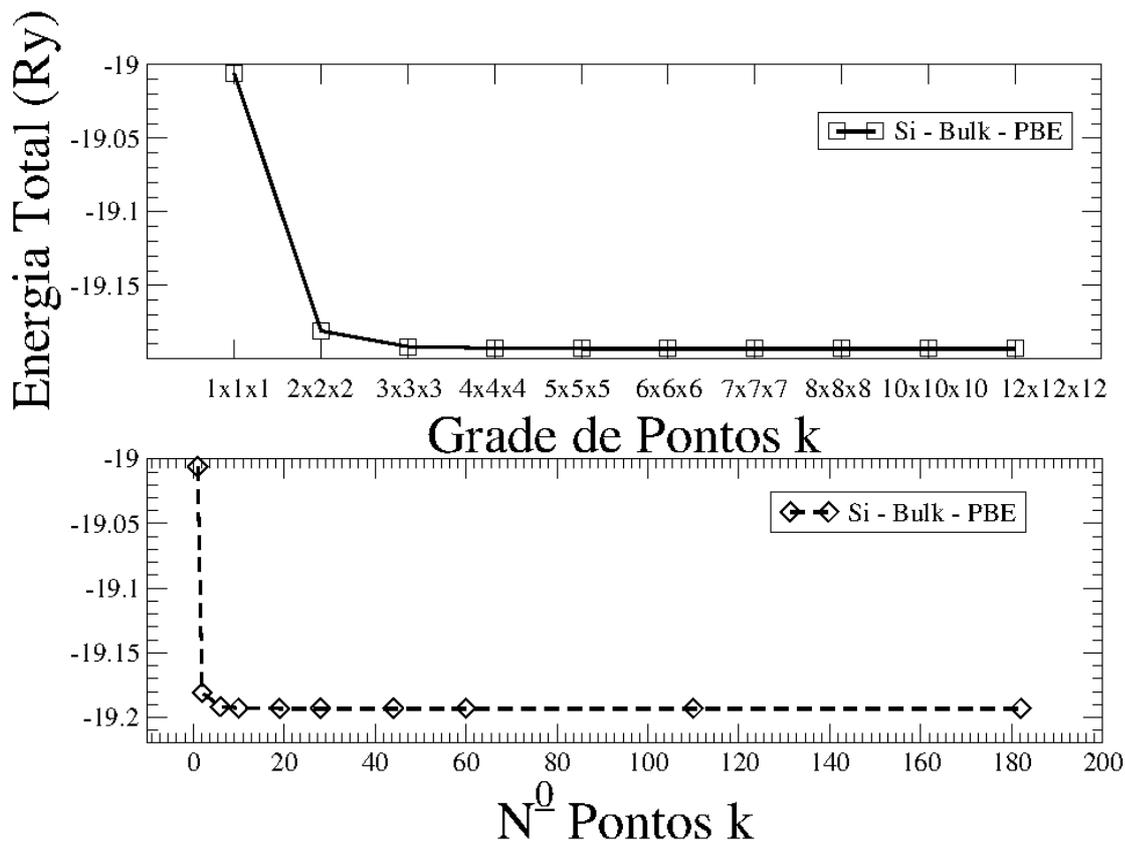


Figura 34 – Energia total DFT para o cristal de Si modelado com a célula primitiva como função da grade de pontos  $k$  e como função do número de pontos  $k$  irredutíveis utilizados para solucionar as equações de KS, respectivamente. Dados obtidos com o funcional PBE.

```

&control
  calculation='vc-relax'
  forc_conv_thr = 1.0D-4
  restart_mode='from_scratch',
  pseudo_dir = ",
  prefix='Si_bulk_vc_relax_LDA'
  nstep=5000,
/
&system
...
/
&electrons
...
/
&IONS
ion_dynamics = 'bfgs'
/
&CELL
cell_dynamics = 'bfgs'
/
ATOMIC_SPECIES
Si 28.086 Si.pz-n-rrkjus_psl.0.1.UPF
ATOMIC_POSITIONS {crystal}
...
K_POINTS {automatic}
8 8 8 1 1 1

```

Figura 35 – Input do Quantum Espresso (ou PWSCF) para o procedimento *vc-relax* do cristal de Si. Maiores detalhes no texto.

do cristal, ou seja, a estrutura de bandas bem como a densidade de estados. Para obter estas propriedades, é necessário a densidade de estado fundamental convergida, ou seja, trata-se de um procedimento não auto-consistente (NSCF) e que só pode ser realizado

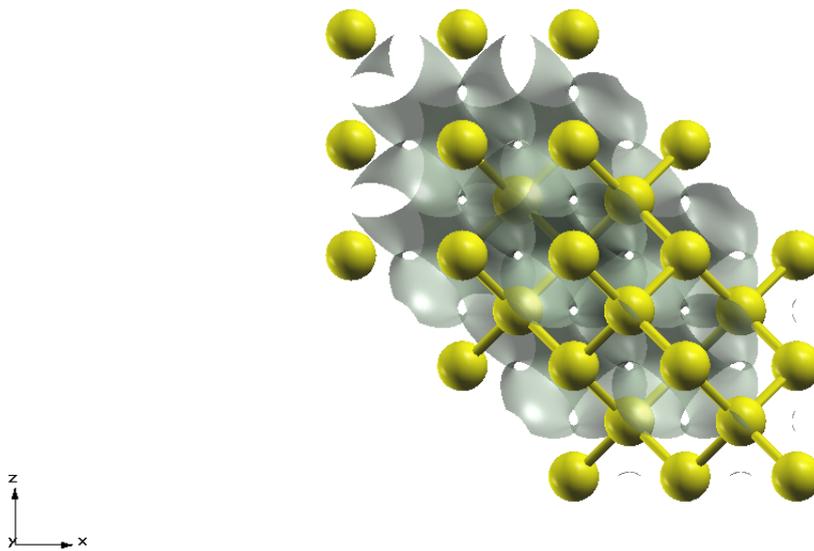


Figura 36 – Densidade de cargas para o cristal de Si.

após o procedimento SCF. O input para cálculo da estrutura de bandas pode ser visto na figura 37. Neste caso, devemos ajustar a variável `"calculation = para "calculation = 'bands'"` na `namelist &control`. É de fundamental importância que o procedimento SCF e também o NSCF sejam realizados com a variável `celldm(1)` ajustada para o valor otimizado com o funcional correspondente. Acrescentamos 4 orbitais de KS vazios por meio da variável `nbnd=8` na `namelist &system`, o que nos permitirá visualizar os estados desocupados e o gap de energia para o semiconductor. Se queremos obter a relação de dispersão, é necessário informar as linhas de alta simetria para as quais a estrutura de bandas será calculada. Também se faz necessário informar com quantos pontos se fará a discretização dos caminhos escolhidos. Estas informações constam no valor da variável `KPOINTS{crystalb}`. Realizamos o levantamento da dispersão da energia para 7 pontos de alta simetria da BZ, neste caso, um octaedro truncado (ver figura 38). As coordenadas dos pontos  $k$ , o número de pontos da discretização das linhas e a nomenclatura de cada um dos pontos são mostrados na figura 37. Através do cálculo da distância entre os diferentes pontos  $k$ , mantivemos a mesma densidade de pontos entre as linhas de alta simetria.

As estruturas de banda obtidas com os funcionais troca e correlação LDA e PBE são mostradas nas figuras 39 e 40, respectivamente. Em todos os casos, o zero de energia foi deslocado para coincidir com o topo da banda de valência, situado no ponto  $\Gamma$ . Nas figuras 39 e 40, também foi inserida a densidade de estados (DOS) correspondentes. Os cálculos das densidade de estados têm input semelhante ao da figura 37. As únicas diferenças são no

```

&control
  calculation='bands'
  restart_mode='from_scratch',
  pseudo_dir = "",
  prefix='Si_bulk_scf_pbe'
  nstep=5000,
  verbosity = 'high'
/
&system
 ibrav= 2,
  celldm(1)=10.33419,
  nat= 2,
  ntyp= 1,
  ecutwfc=30.0,
  ecutrho=300.0,
  nbnd=8,
/
&electrons
...
/

```

```

ATOMIC_SPECIES
Si 28.08600 Si.pbe-n-van.UPF
ATOMIC_POSITIONS {crystal}
Si 0.00000 0.00000 0.00000
Si 0.25000 0.25000 0.25000
K_POINTS {crystal_b}
7
0.000 0.000 0.000 38 → Gamma
0.500 0.500 0.000 19 → X
0.750 0.500 0.250 19 → W
0.500 0.500 0.500 47 → L
0.000 0.000 0.000 50 → Gamma
0.750 0.375 0.375 10 → K
0.750 0.500 0.250 1 → W

```

Figura 37 – Input do Quantum Espresso (ou PWSCF) para o cálculo de estrutura de bandas do cristal de Si. Maiores detalhes no texto.

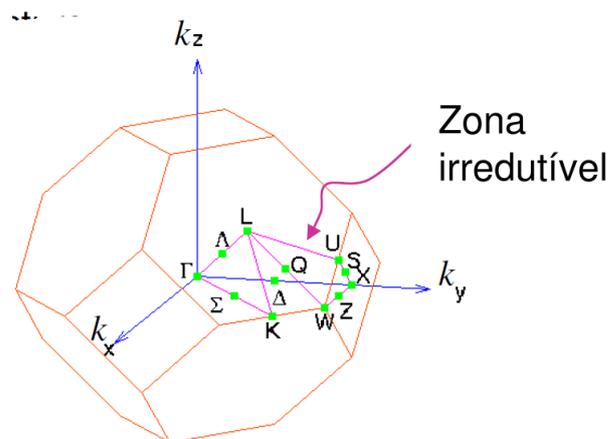


Figura 38 – Primeira BZ para o cristal de Si. A BZ irreduzível e os respectivos pontos de alta simetria estão em destaque.

valor das variáveis  $calculation = 'nscf'$  e  $KPOINTS\{automatic\}$ . Especialmente para cálculo da DOS, reescrevemos  $n(\vec{r})$  em uma grade  $24\ 24\ 24$  que continha 1300 pontos k. Analisando os resultados das figuras 39 e 40, identifica-se que o cristal de Si é material semiconductor com uma região de energia proibida para elétrons. Conforme comentado na seção 4.5, empregamos a aproximação de pseudopotencial, logo temos apenas 4 bandas ocupadas (bandas de valência) e 4 bandas vazias (bandas de condução). Também está claro da estrutura de bandas que o Si é um semiconductor de gap indireto. Na tabela 4, listamos o valor do gap direto e indireto, determinado pela diferença de energia o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução. O valor do gap direto para a transição

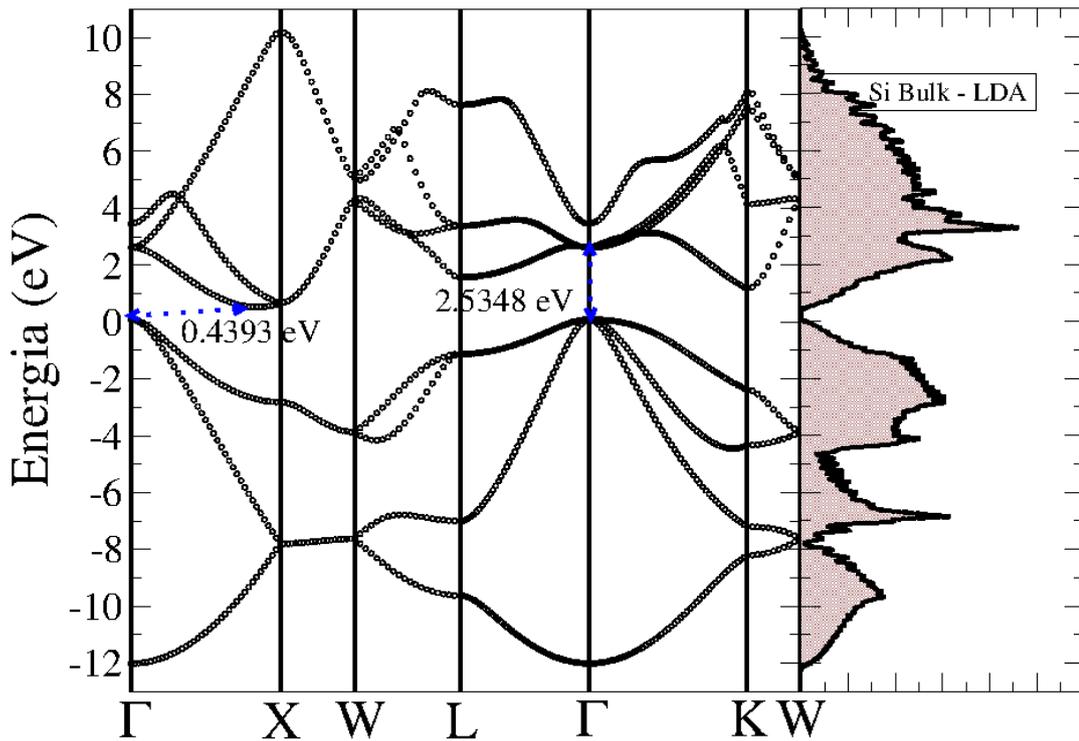


Figura 39 – Estrutura de bandas para o Si *Bulk* obtida com o funcional LDA. Inserimos ainda a DOS (Density of States - Densidade de Estados) para comparação. O zero de energia foi deslocado para coincidir com o topo da banda de valência.

$\Gamma \rightarrow \Gamma$  é consideravelmente maior que se observa para a transição indireta  $\Gamma \rightarrow \approx X$ . Os

Tabela 4 – Valores de gap de energia diretos e indiretos calculados para o cristal de Si com os funcionais de troca e correlação LDA e PBE. Dados experimentais foram inseridos para comparação.

	LDA	PBE	Expt. (CHELIKOWSKY; COHEN, 1974)
$\Gamma \rightarrow \Gamma$	2.5348	2.5575	3.4
$\Gamma \rightarrow \approx X$	0.4393	0.6142	1.17

dados experimentais foram listados para comparação, e, conforme esperado para cálculos DFT, nossos valores de gap são subestimados em relação aos resultados experimentais. O desacordo dos valores de gap calculados com DFT e os resultados experimentais originam-se do fato de que a DFT não é uma teoria para estado excitado e correções de muitos corpos (GW) podem ser adicionadas para se corrigir os valores de gap. Não identificamos diferenças significativas para as propriedades eletrônicas calculadas com os funcionais trocas LDA ou PBE (ver tabela 4 e figura 41).

Apesar do desacordo entre os dados experimentais e nossos cálculos de gap, as propriedades eletrônicas referentes ao comportamento do material são adequadamente descritas pela DFT. Como exemplo, podemos citar as relações de dispersão e as degene-

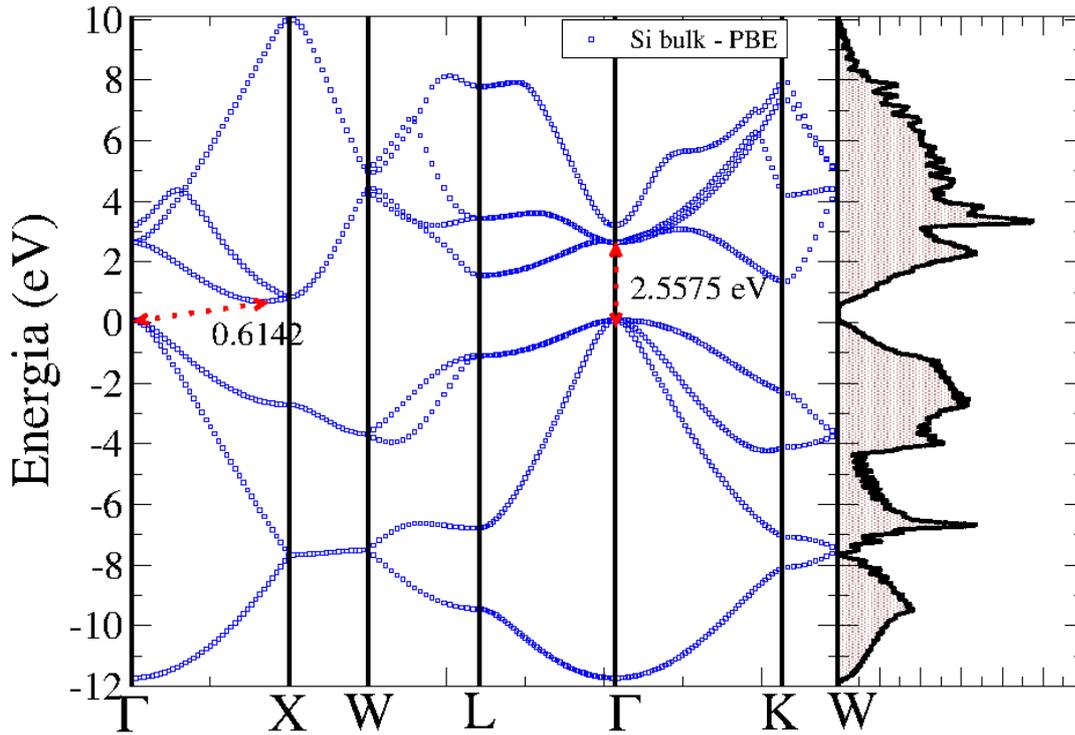


Figura 40 – Estrutura de bandas para o Si *Bulk* obtida com o funcional PBE. Inserimos ainda a DOS (Density of States - Densidade de Estados) para comparação. O zero de energia foi deslocado para coincidir com o topo da banda de valência.

rescências entre bandas, que sempre estão em bom acordo com o experimento. Para explorarmos esta questão, seja comparar os autovalores de KS com dados experimentais de fotoemissão (LEE; MARTIN, 1997; CHELIKOWSKY; COHEN, 1974). Em acordo com os dados experimentais, a localização do topo da banda de valência no ponto  $\Gamma$  é corretamente prevista por ambos os funcionais de troca e correlação (LDA e PBE). Na tabela 5, listamos os autovalores de KS para os pontos de alta simetria  $\Gamma$  e X. Utilizamos a etiqueta  $v$  para a banda de valência e  $c$  para a banda de condução.  $\Gamma_{25'v}$  foi utilizado para rotular o topo da banda de valência,  $\Gamma_{15c}$  o fundo da banda de condução,  $\Gamma_{1v}$  refere-se ao autovalor da primeira banda de valência,  $\Gamma_{2'c}$  foi utilizado para o autovalor da segunda banda de condução,  $X_{4v}$  para a banda de valência em X e  $X_{1c}$  para o autovalor da banda de condução em X. Os autovalores de KS para os estados de mais baixa energia ( $\Gamma_{1v}$ ) têm

Tabela 5 – Autovalores de KS comparados com dados experimentais de fotoemissão.

	$\Gamma_{1v}$	$\Gamma_{25'v}$	$\Gamma_{15c}$	$\Gamma_{2'c}$	$X_{4v}$	$X_{1c}$
Expt.	-12.5a <sup>0</sup>	0.0a <sup>0</sup>	3.40a <sup>0</sup>	4.15b <sup>0</sup>	-2.90a <sup>0</sup>	1.13a
LDA	-12.09	0	2.53	3.37	-2.9	0.57
PBE	-11.82	0	2.56	3.13	-2.8	0.76

a<sup>0</sup>(LEE; MARTIN, 1997), <sup>1</sup>[b](CHELIKOWSKY; COHEN, 1974)

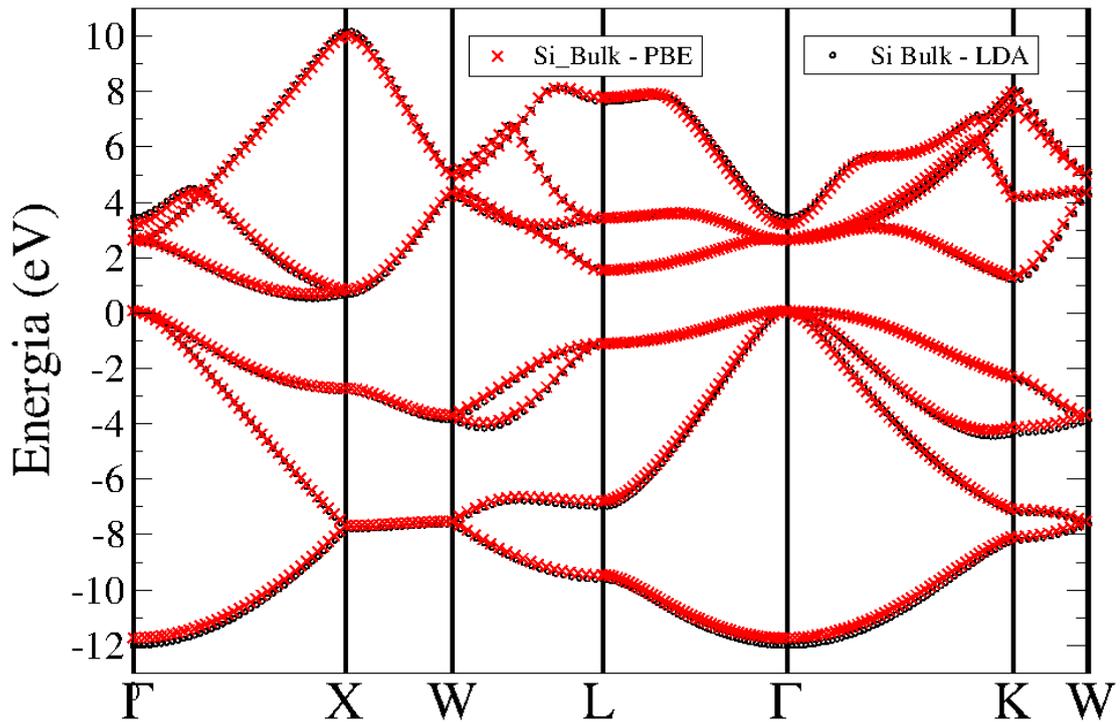


Figura 41 – Comparação entre a estrutura de bandas para o Si *Bulk* obtida com o funcional PBE e LDA. O zero de energia foi deslocado para coincidir com o topo da banda de valência.

excelente concordância com os dados experimentais.

A projeção da DOS (ver figura 42) mostra que entre 0 e -4 eV (em relação ao topo da banda de valência) os estados eletrônicos são compostos majoritariamente por estados p do Si. Hibridização efetiva entre s e p são observadas entre -8 e -5 eV, enquanto os estados entre -12 e -8 eV são formadas predominantemente por s dos átomos.

Na figura 43, apresentamos as isosuperfícies das densidades eletrônicas para alguns orbitais no ponto  $\Gamma$ : HOMO (HOMO – Highest Occupied Molecular Orbital), H-1 (orbital logo abaixo do HOMO, ou seja, banda 3); H-2 (banda 2); H-3 (banda 1). O leitor deve se reportar à figura 40, para averiguar as degenerescências. Para a banda de condução, apresentamos na figura 44 as densidades eletrônicas no ponto  $\Gamma$  para o LUMO (LUMO – Lowest Unoccupied Molecular Orbital); L+1 e L+2.

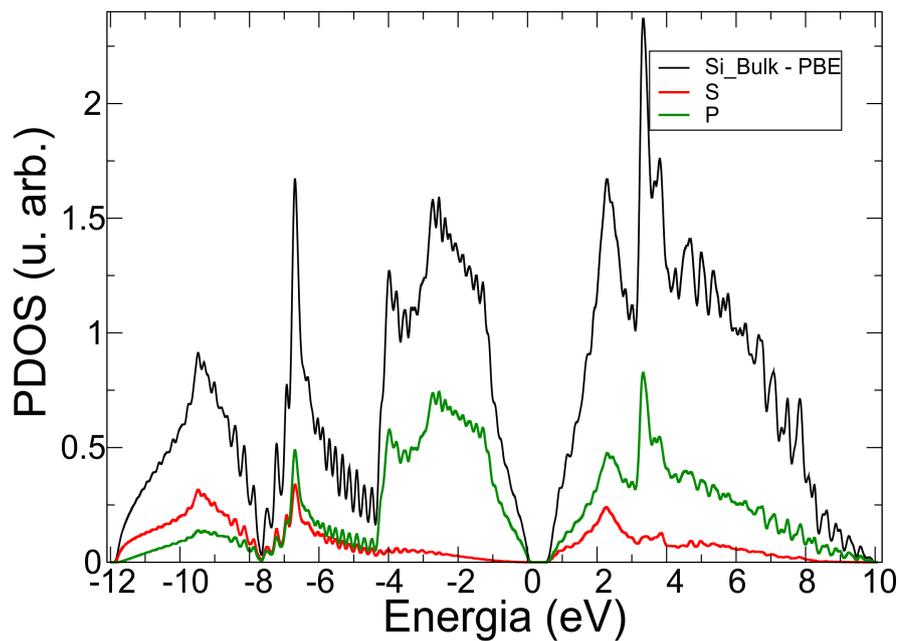


Figura 42 – Densidade de Estados (DOS) e sua projeção sobre os estados atômicos (PDOS) calculada com uma grade "24 24 24" usando funcional PBE. O zero de energia foi deslocado para coincidir com o topo da banda de valência.

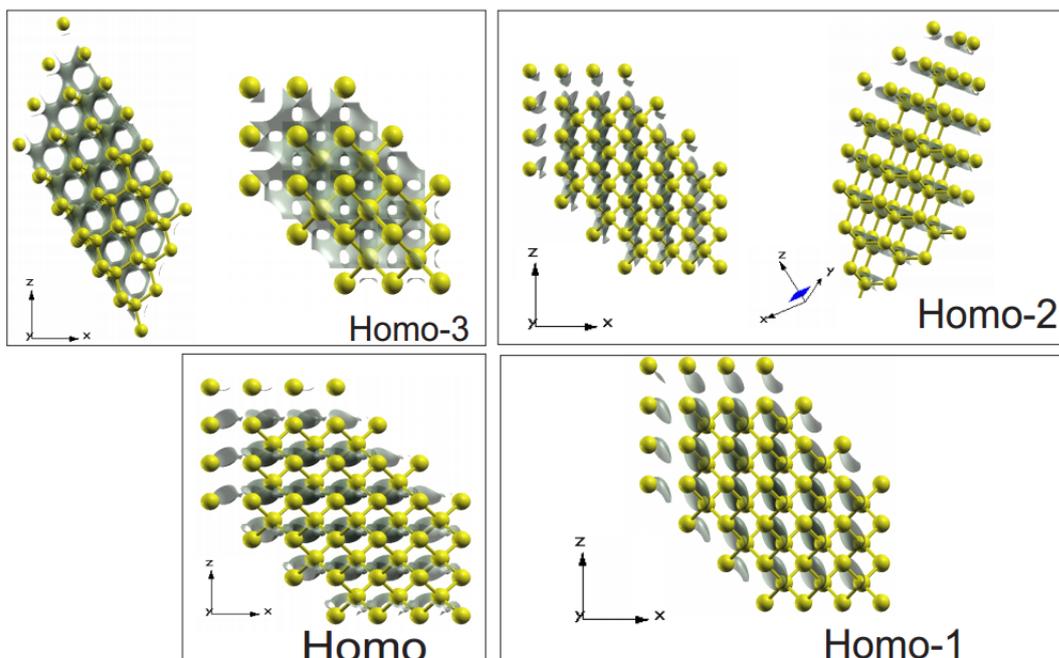


Figura 43 – Densidade de carga nos respectivos orbitais (HOMO). homo-3 = 1° orbital; homo-2 = 3° orbital; homo-2 = 2° orbital; homo = 3° orbital; homo = 4° orbital

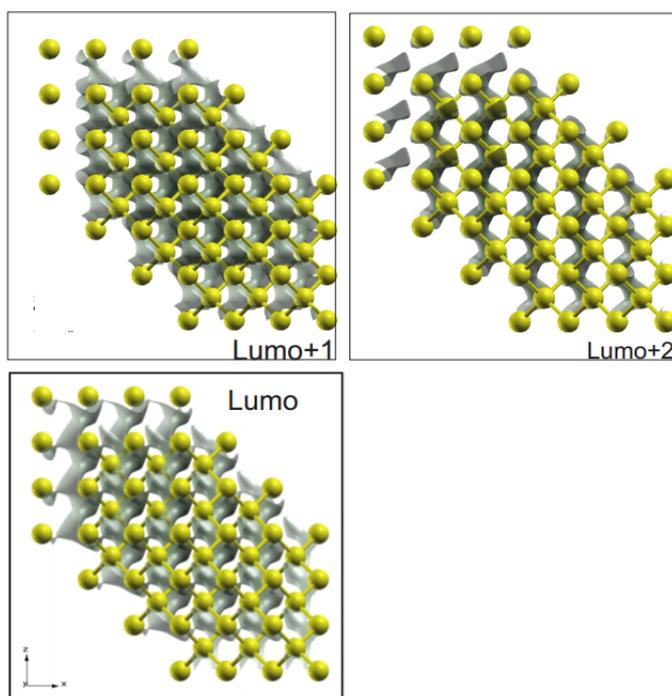


Figura 44 – Densidade de carga nos respectivos orbitais (LUMO). lumo= 5<sup>o</sup> orbital, lumo-1 = 6<sup>o</sup> orbital, lumo-2 = 7<sup>o</sup> orbital



## 6 Conclusão

Este trabalho teve por objetivo uma introdução à área de estudo de propriedades de materiais utilizando método de primeiros princípios. O foco foi a investigação de sistemas cristalinos, utilizando o estado da arte de simulação destes materiais. Assim sendo, foi fundamental o estudo de Física do Estado Sólido e metodologias para resolução da equação de Schrodinger para sistemas de muitos corpos. Especificamente, este trabalho mostrou a aplicação de método *ab initio* baseado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) para estudo de propriedades estruturais e eletrônicas do Si *Bulk*, utilizando o pacote computacional de domínio público denominado *Quantum Espresso ou PWSCF*. Escolhemos o cristal de Si como o sistema a ser investigado por ser este o material básico da indústria de microeletrônica atual, isto é, tem impacto econômico e tecnológico incommensurável e também por ser este sistema um dos mais investigados do ponto de vista teórico ou experimental. Todos os resultados obtidos estavam em excelente acordo com os dados experimentais, demonstrando o poder da simulação de materiais. Dentre estes resultados, destacamos algumas propriedades que foram corretamente descritas. Foi possível descrever corretamente as propriedades estruturais (parâmetro de rede, distâncias interatômicas e ângulo de ligação) do cristal com ambos os funcionais de troca e correlação utilizados - LDA e PBE. Os resultados obtidos apresentam pequeno erro relativo aos dados experimentais. As propriedades eletrônicas também foram bem descritas com a DFT. A dispersão da banda, a degenerescência dos níveis de energia, o posicionamento do topo da banda de valência e alguns autovalores de KS estão em bom acordo com os dados de fotoemissão para o cristal. O conhecido *gap* indireto deste semicondutor também foi descrito com sucesso.

Do ponto de vista teórico, este trabalho também possibilitou aprender sobre as consequências das diferentes aproximações, que são fundamentais para a solução do problema de muitos corpos, nos resultados obtidos. Uma das questões interessantes foi avaliar o efeito das diferentes aproximações para o termo de troca e correlação no funcional da densidade. Apesar das diferenças entre estes funcionais, foi possível averiguar que LDA e PBE conduzem a excelentes resultados para o cristal de Si.



# Referências

- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Física do Estado sólido*. [S.l.]: Cengage, 2011. Citado na página 25.
- BARTH, U. von. The electronic structure of system complex. *Plenum*, n. 1, 1984. Citado na página 55.
- BASSALO, J. M. F. A crônica da física do estado sólido: Teoria das bandas. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 16, p. 1–4, 1994. Citado na página 31.
- BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, v. 38, n. 6, p. 3098–3100, 1988. Citado na página 50.
- BLOCHL, P. E. *Phys. Rev. B*, v. 41, p. 5414, 1990. Citado na página 55.
- BORN, M.; OPPENHEIMER, J. R. Quantum theory of molecules. *Adv. Phys.*, v. 84, n. 29, p. 457, 1927. Citado na página 45.
- CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. *Phys. Rev. Lett.*, v. 45, n. 6, p. 566, 1980. Citado na página 50.
- CHELIKOWSKY, J. R.; COHEN, M. L. *Phys. Rev. B*, v. 10, p. 5095, 1974. Citado 2 vezes nas páginas 65 e 66.
- COHEN, A. J.; MORI-SANCHES, P.; YANG, W. Insights into current limitations of density functional theory. *Sciencel*, v. 321, n. 5890, p. 792–794, 2008. Citado na página 50.
- DALPIAN, G. M. *A Natureza de Defeitos em bulk e em Superfície de Semicondutores*. Tese (Doutorado) — USP, São Paulo, 2003. Citado na página 55.
- DANTAS, N. S. *Simulação Computacional de Novos Materiais Através da Teoria do Funcional da Densidade*. Tese (Doutorado) — INPE, São José dos Campos, 2009. Citado na página 46.
- FERMI, E. A statistical method for the determination of some properties of atoms. ii. adv. phys.plication to periodic system of the elements. *Z. Phys.*, v. 48, p. 73, 1928. Citado na página 47.
- GIANNOZZI, P. et al. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys.: Condens. Matte*, v. 21, p. 395502, 2009. Citado na página 57.
- HAMANN, M. S. D. R.; CHIANG, C. *Phys. Rev. Lett*, v. 43, p. 1494, 1979. Citado na página 55.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. *Phys. Rev. B*, v. 136, p. 864, 1964. Citado 2 vezes nas páginas 47 e 49.
- IVAN, S. O.; JESUS, V. L. B. *Introdução a Física do Estado sólido, Year = 2011*. [S.l.]: Editora Livraria da Física. Citado 4 vezes nas páginas 19, 38, 39 e 41.

- KITTEL, C. *Introdução a Física do Estado sólido*. [S.l.]: LTC, 2006. Citado 11 vezes nas páginas 17, 19, 20, 23, 28, 35, 38, 40, 43, 57 e 61.
- KOHANOFF, J. *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules - Theory and Computational Methods*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2006. Citado na página 48.
- KOHN, W.; SHAM, L. *Phys. Rev. A*, v. 140, n. 29, p. 1133, 1965. Citado na página 47.
- LAUE M., F. W.; KNIPPING. Interference effects with röntgen rays. *Bavarian Academy of Sciences*, v. 1, n. 1, 1912. Citado na página 17.
- LEE, I.; MARTIN, R. M. *Phys. Rev. B*, v. 56, p. 7179, 1997. Citado na página 66.
- MARQUES, M. A. L.; S.BOTTI. O que é e para que serve a teoria do funcional da densidade. *Nautilus*, v. 4, n. 29, 2007. Citado na página 45.
- MARTIN, R. M. *Electronic Structure - Basic Theory and Phys. Rev. Actical Methods*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2004. Citado na página 48.
- MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. *Phys. Rev. B*, v. 13, p. 5188, 1976. Citado na página 52.
- PERDEW, J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *American Physical Society*, v. 33, n. 12, p. 8822–8824, 1992. Citado na página 50.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. The calculation of atomic fields. *Phys. Rev. Lett.*, v. 77, p. 3865, 1996. Citado na página 50.
- PERDEW, J. P.; WANG, Y. *Phys. Rev. Lett.*, v. 45, p. 13244, 1992. Citado na página 50.
- RAPPE, A. M. et al. The electronic structure of system complex. *Phys. Rev. Lett*, v. 41, p. 1227, 1990. Citado na página 55.
- SANTOS, L. S. dos. *Um estudo ab-initio de propriedades estruturais e mecânicas de nanofios de óxido de magnésio*. Dissertação (Dissertação de Mestrado) — USP, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 51 e 52.
- SINGH, D. *Planewaves, pseudopotentials and the LAPW method*. [S.l.]: Kluwer Academic Publishers, 1976, 2006. Citado na página 52.
- SOUSA, R. L. de. *Dissociação da molécula de água em superfícies de silício: um estudo teórico*. Tese (Doutorado) — USP, São Paulo, 2010. Citado 5 vezes nas páginas 46, 48, 50, 52 e 53.
- THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. *Proc. Camb. Phil. Soc*, v. 23, p. 542, 1927. Citado na página 47.
- TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. *Phys. Rev. Lett*, v. 43, n. 1, p. 1993, 1991. Citado na página 55.
- VANDERBILT, D. *Phys. Rev. Lett*, v. 41, p. 7892, 1990. Citado na página 55.

VIANNA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. A. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*. 3. ed. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2004. Citado 4 vezes nas páginas 47, 48, 50 e 51.

VIEIRA, D. *Correções de auto-interação na teoria do funcional da densidade: investigação em modelos de muitos corpos*. Tese (Doutorado) — USP, São Paulo, 2010. Citado na página 49.