

**Estudo de Nanoestruturas Iônicas e
Semicondutoras por Métodos
de Primeiros Princípios**

Ricardo Kagimura

Ricardo Kagimura

**Estudo de Nanoestruturas Iônicas e
Semicondutoras por Métodos
de Primeiros Princípios**

TESE DE DOUTORADO

Belo Horizonte, MG, BRASIL
Março de 2006

**Estudo de Nanoestruturas Iônicas e
Semicondutoras por Métodos
de Primeiros Princípios**

Ricardo Kagimura

Orientador: Prof. Hélio Chacham

Co-orientador: Prof. Ricardo W. Nunes

Tese de doutorado, apresentada ao curso de Doutorado em Física da Universidade Federal de Minas Gerais, em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Física.

Belo Horizonte, MG, Brasil

Março de 2006

Dedico esta tese

a meus pais e irmãos, com carinho.

AGRADECIMENTOS

Aos Professores Hélio Chacham e Ricardo W. Nunes, pela amizade, paciência e orientação responsável, apontando as falhas e sugerindo (novos) caminhos a seguir.

Aos Professores Tomé M. Schmidt e Roberto H. Miwa, pela importante colaboração no primeiro trabalho desta tese.

Aos vários amigos pelos momentos agradáveis.

Aos vários professores que tive nesses vários anos de estudo, pela formação acadêmica e pelo exemplo profissional.

A todos do grupo de estrutura eletrônica, pela amizade e apoio.

À Cristina e Shirley (biblioteca), Marluce (secretaria), pelos excelentes serviços prestados.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro durante a realização desta pesquisa.

Enfim, a todos que, de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo

Nesta tese, investigamos, por meio de métodos de primeiros princípios e *tight-binding*, propriedades eletrônicas e estruturais de nanoestruturas iônicas e semicondutoras. Em nanoestruturas iônicas, estudamos a estabilidade energética de átomos de flúor intersticiais e de vacâncias de átomos de flúor em super-redes de $\text{CaF}_2\text{-BaF}_2$ com períodos de 20 e 40 Å. Além dessas nanoestruturas, investigamos possíveis estruturas de nanofios não-passivados de Si e de Ge com diâmetros variando entre 0,5 e 5,0 nm. Consideramos nanofios não-passivados baseados na estrutura do diamante cúbico, em estruturas sólidas de altas densidades e em estruturas do tipo fullereno. Por fim, investigamos efeitos de passivação incompleta sobre propriedades eletrônicas de nanofios de Si, de Ge e de Ge/Si com superfícies passivadas com hidrogênio. Investigamos nanofios passivados com H com diâmetros entre 1,2 e 2,3 nm, orientados ao longo das direções (110), (111) e (112) e com um simples defeito, vacância de H na superfície do nanofio, por célula unitária.

Abstract

In this Thesis, we have investigated, using first-principles and tight-binding calculations, the electronic and structural properties of ionic and semiconductor nanostructures. In ionic nanostructures, we have studied the energetic stability of fluorine self-interstitials and fluorine vacancies in $\text{CaF}_2\text{-BaF}_2$ superlattices with period of 20 and 40 Å. We have also investigated several structures of pristine Si and Ge nanowires with diameters between 0.5 and 5.0 nm. We considered pristine nanowires based on the diamond structure, high-density bulk structures, and fullerene-like structures. Finally, we have investigated the effects of incomplete passivation on electronic properties of hydrogen-terminated Si, Ge, and Ge/Si nanowires with diameters between 1 and 2 nm. These investigated H-terminated nanowires are oriented along the (110), (111), and (112) directions with one single surface dangling bond defect (H vacancy) per unit cell.

Introdução

Atualmente, utilizando-se de cálculos por primeiros princípios e de cálculos *tight-binding*, é possível investigar propriedades eletrônicas e estruturais de nanoestruturas, propor novas formas estruturais e fornecer explicações para resultados experimentais. Nesta tese, investigamos propriedades eletrônicas e estruturais de nanoestruturas iônicas e semicondutoras, propomos possíveis estruturas para nanofios de materiais semicondutores e relacionamos nossos resultados com os obtidos experimentalmente. A tese está organizada da seguinte forma:

No primeiro capítulo, descreveremos as metodologias de primeiros princípios e *tight binding* utilizadas na investigação das propriedades eletrônicas e estruturais de nanoestruturas iônicas e semicondutoras.

No segundo capítulo, apresentaremos os resultados obtidos através de cálculos por primeiros princípios para a estabilidade energética do flúor intersticial, F_i^- , e da vacância de flúor, V_F^+ , em super-redes de CaF_2 - BaF_2 . Nossos cálculos mostram que em super-redes com as camadas tensionadas (livres de discordâncias) ambos os defeitos F_i^- e V_F^+ são energeticamente mais estáveis nas camadas de CaF_2 do que nas camadas de BaF_2 . Entretanto, se um relaxamento da tensão na região de interface das super-redes é permitido, nossos resultados indicam que uma transferência de cargas entre camadas torna-se energeticamente favorável, com F_i^- nas camadas de CaF_2 e V_F^+ nas camadas de BaF_2 . Isso é consistente com recentes experimentos*. Os resultados desse trabalho foram publicados na seguinte referência: R. Kagimura, H. Chacham, T. M. Schmidt e R. H. Miwa, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4154 (2003).

No terceiro capítulo, nós investigamos, por meio de cálculos por primeiros princípios e *tight-binding*, possíveis estruturas de nanofios não-passivados de Si e de Ge com diâmetros variando entre 0,5 e 5,0 nm. Nós consideramos nanofios baseados na estrutura do diamante cúbico, em estruturas sólidas de altas densidades e em estruturas do tipo fullereno. Nós observamos que nanofios com estrutura de diamante são instáveis para diâmetros menores que 1 nm, e sofrem consideráveis transformações estruturais em direção a estruturas amorfas. Tal instabilidade é consistente com um modelo contínuo que prediz, para Si e Ge, uma inversão de estabilidade entre nanofios com estrutura de diamante e nanofios com estruturas de altas densidades para diâmetros em torno de 1 nm. Para diâmetros entre 0,8 e 1,0 nm, nanofios com estruturas do tipo fullereno preenchido são os mais estáveis.

*N. Sata, N. Y. Jin-Phillipp, K. Eberl e J. Maier, *Solid State Ionics* **154-155**, 497 (2002); N. Sata, K. Eberman, K. Eberl e J. Maier, *Nature* **408**, 946 (2000).

Para diâmetros (D) ainda menores ($D \sim 0,5$ nm), observamos que um nanofio com estrutura hexagonal simples é particularmente estável para Si e para Ge. Os resultados desse trabalho foram publicados na seguinte referência: R. Kagimura, R. W. Nunes e H. Chacham, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 115502 (2005).

No quarto capítulo, investigamos, por meio de cálculos por primeiros princípios, efeitos de passivação incompleta sobre propriedades eletrônicas de nanofios de Si, de Ge e de Ge/Si com superfícies passivadas com hidrogênio. Nós investigamos nanofios com diâmetros entre 1,2 e 2,3 nm, orientados ao longo das direções (110), (111) e (112) e com um simples defeito por célula unitária. Tal defeito é devido à presença de uma ligação pendente (vacância de H) na superfície do nanofio. Nós observamos que, no caso de nanofios de Si, os estados eletrônicos da ligação pendente são localizados e “profundos” no *gap* de energia; entretanto, esses mesmos estados são “rasos” (próximos ao topo da faixa de valência) no caso de nanofios de Ge, mas ainda localizados. Além disso, cálculos do topo da faixa de valência e do fundo da faixa de condução de todos os nanofios de Si e de Ge investigados sugerem que existe um “alinhamento” aproximado dos estados da ligação pendente relativo ao topo da faixa de valência. Esse alinhamento poderia, em princípio ser associado ou à estrutura eletrônica do nanofio ou às espécies atômicas (Si ou Ge) com a ligação pendente. Nesse estudo, nós apresentaremos fortes argumentos indicando que tal alinhamento é associado à primeira hipótese e não à segunda, ou seja, a energia do estado da ligação pendente é um nível de energia “universal” (dentro de uma precisão de 0,1 eV) e pode ser usada para prever alinhamentos de faixas em junções de nanofios de Si e de Ge.

Finalmente, no último capítulo, apresentaremos as principais conclusões dos trabalhos estudados nesta tese.

Índice

1	Metodologia	1
1.1	Introdução	1
1.2	A Aproximação de Born-Oppenheimer	2
1.3	Método Variacional	3
1.4	Aproximações para a Interação Elétron-Elétron	4
1.4.1	Aproximações de Hartree e Hartree-Fock, e Método de Interação de Configurações	4
1.4.2	A Teoria do Funcional da Densidade	7
1.5	A Teoria de Pseudo-Potenciais	11
1.6	O Método LCAO	16
1.7	Implementação do Método <i>Ab-initio</i>	18
1.8	O Método <i>Tight-Binding</i> na Formulação de Matriz Densidade	22
2	Localização de Defeitos Intrínsecos em Super-redes de CaF₂-BaF₂	30
2.1	Introdução	30
2.2	Metodologia	31
2.3	Resultados	32
3	Estruturas de Nanofios de Si e de Ge Não-Passivados	41
3.1	Introdução	41
3.2	Metodologia	42

3.3	Resultados	42
4	Efeitos de Passivação Parcial em Nanofios de Si, de Ge e de Ge/Si com Superfícies Passivadas com Hidrôgenio	57
4.1	Introdução	57
4.2	Metodologia	58
4.3	Resultados	58
5	Conclusões Gerais	69

Lista de Figuras

1.1	Representação esquemática dos quatro elementos de matriz interatômicos da matriz hamiltoniana.	24
1.2	Gráfico da função $f(\rho) = 3\rho^2 - 2\rho^3$	28
2.1	Condutividade iônica em função do inverso da temperatura.	31
2.2	Energias de formação de defeitos nativos nos compostos de CaF_2 e BaF_2	33
2.3	Estrutura cristalina dos fluoretos de Ca ou Ba.	33
2.4	Estrutura otimizada da super-rede $(\text{CaF}_2)_6(\text{BaF}_2)_6$	34
2.5	Estrutura da super-rede $(\text{CaF}_2)_6(\text{BaF}_2)_6$ com sítios intersticiais e posições para a vacância de F.	35
2.6	Energias totais da super-rede $(\text{CaF}_2)_6(\text{BaF}_2)_6$ com um F_i^- localizado em diferentes sítios intersticiais.	36
2.7	Detalhes da geometria próxima ao F_i^-	37
2.8	Energias totais da super-rede $(\text{CaF}_2)_6(\text{BaF}_2)_6$ com uma V_F^+ localizada em diferentes posições da super-rede.	38
2.9	Densidade de estados projetada sobre átomos de F da super-rede.	39
3.1	Célula unitária convencional do <i>bulk</i> do diamante cúbico.	45
3.2	Vista ao longo da direção (110) de parte da estrutura cristalina do diamante cúbico.	45
3.3	Seção transversal de nanofios de Ge baseados no <i>bulk</i> do diamante cúbico e com eixo ao longo da direção (110).	46
3.4	Seção transversal e vista lateral da célula unitária dos nanofios de Ge ful3 e ful4.	47

3.5	Vista lateral de nanofios de Ge com estruturas corrugadas.	48
3.6	Seções transversais de nanofios de Ge baseados em fases de <i>bulk</i> de alta densidade.	48
3.7	Células unitárias convencionais de algumas fases de <i>bulk</i> de alta densidade.	49
3.8	Seções transversais de nanofios sh de Ge ao longo da direção <i>c</i> do <i>bulk</i> sh. . .	50
3.9	Energias totais por átomo de nanofios de Si e de Ge em função do diâmetro do nanofio.	51
3.10	Energias totais <i>ab-initio</i> e <i>tight-binding</i> de nanofios de Si e de Ge em função do inverso do diâmetro do nanofio.	53
3.11	Nanofio cilíndrico usado em nosso modelo contínuo.	54
3.12	Energias totais <i>tight-binding</i> de nanofios de Si.	55
4.1	Seção transversal e vista lateral da célula unitária de vários nanofios de Ge perfeitos e defectivos investigados.	60
4.2	Seção transversal de várias hetero-estruturas de nanofios coaxiais de Ge/Si.	61
4.3	Hetero-estrutura de um nanofio axial de Si/Ge.	61
4.4	Estruturas de faixa eletrônica de nanofios de Si e de Ge perfeitos e defectivos.	63
4.5	Topo da faixa de valência e fundo da faixa de condução calculados para dez nanofios de Si e de Ge investigados.	64
4.6	Energias de formação de defeitos de vacância de H na superfície de nanofios de Si e de Ge.	64
4.7	Esquerda: Estrutura de faixa calculada para um nanofio de Ge com uma ligação pendente no átomo de Ge da superfície. Direita: Estrutura de faixa calculada do mesmo nanofio, porém substituindo o átomo de Ge com a ligação pendente por um átomo de Si.	66
4.8	Esquerda: Estrutura de faixa calculada para um nanofio de Si com uma ligação pendente no átomo de Si da superfície. Direita: Estrutura de faixa calculada para o mesmo nanofio, porém substituindo o átomo de Si com uma ligação pendente por um átomo de Ge.	66
4.9	Esquerda: Estrutura de faixa calculada de um nanofio com camadas de Si/Ge alternadas ao longo do eixo do fio e com um átomo de H removido de um átomo de Si da superfície. Direita: o mesmo nanofio, porém com o átomo de H removido de um átomo de Ge da superfície.	67

Capítulo 1

Metodologia

1.1 Introdução

Os estudos dessa tese foram realizados, em quase sua totalidade, utilizando-se de cálculos por primeiros princípios que são baseados nas leis fundamentais da mecânica quântica e que usam de aproximações para a resolução da equação de Schrödinger. Assim, o principal objetivo do presente capítulo é mostrar como se encontram soluções aproximadas para essa equação, de modo que as propriedades de um sistema quântico qualquer possam ser determinadas.

A equação de Schrödinger independente do tempo e não-relativística é dada por:

$$\mathcal{H}|\Psi\rangle = \varepsilon|\Psi\rangle,$$

onde \mathcal{H} é o operador Hamiltoniano, $|\Psi\rangle$ é a auto-função e ε são os auto-valores de energia do problema.

Uma vez que os sistemas quânticos de nosso interesse são moléculas e sólidos, a auto-função $|\Psi\rangle$ será função das posições dos N elétrons e dos M núcleos de uma dessas moléculas ou de um desses sólidos. Já a hamiltoniana \mathcal{H} para um desses sistemas é composta de termos [1, 2] energias cinética (T) e potencial (V):

$$\mathcal{H} = T_n + T_e + V_{en} + V_{ee} + V_{nn}, \quad (1.1)$$

Considerando \vec{r}_i e \vec{R}_A vetores que descrevem a posição de um particular elétron i e de um particular núcleo A , respectivamente, temos que:

- $T_n = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2$ é o operador energia cinética nuclear, sendo M_A a razão entre a massa do núcleo A e a de um elétron;
- $T_e = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2$ é o operador energia cinética eletrônica;

- $V_{en} = - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}}$ é a interação de Coulomb atrativa elétron-núcleo, sendo Z_A o número atômico do núcleo A e $r_{iA} = |\vec{r}_i - \vec{R}_A|$;
- $V_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}$ é a interação coulombiana repulsiva elétron-elétron e $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$;
- $V_{nn} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$ é a interação coulombiana repulsiva núcleo-núcleo e $R_{AB} = |\vec{R}_A - \vec{R}_B|$.

Por conveniência, foram utilizadas unidades atômicas nas equações acima, ou seja, a carga do elétron (e), a massa eletrônica (m_e), a constante de Planck dividida por 2π (\hbar) e a permissividade do vácuo multiplicada por 4π ($4\pi\epsilon_0$) possuem valores unitários.

Nas próximas seções, detalharemos: a aproximação de Born-Oppenheimer, as aproximações para as interações elétron-elétron e elétron-núcleo, e a implementação do método de primeiros princípios. Na última seção será descrito um método *tight-binding* que será útil na investigação de sistemas com um número tão grande de átomos, que tornem sua investigação inviável por métodos de primeiros princípios.

1.2 A Aproximação de Born-Oppenheimer

A primeira aproximação usada para simplificar a resolução da equação de Schrödinger é a aproximação de Born-Oppenheimer [1, 2], que surge do fato da massa dos núcleos ser muito maior que a dos elétrons ($M_{núcleo} \approx (10^4 \text{ a } 10^5)m_{elétron}$) [1]. Disso resulta que os núcleos se movem mais lentamente que os elétrons, enquanto o movimento eletrônico reage instantaneamente à mudança das posições nucleares. Portanto, do ponto de vista dos elétrons, é uma boa aproximação considerá-los sob um campo de núcleos fixos e suas posições dependerem das diferentes configurações desses núcleos.

Do exposto acima, pode-se separar os dois movimentos (eletrônico e nuclear) e considerar a auto-função de onda total como o produto de uma auto-função de onda eletrônica e de uma nuclear. Para obter a auto-função de onda eletrônica utilizar-se-á do Hamiltoniano eletrônico, \mathcal{H}_{elec} , que descreve o movimento de N elétrons no campo de M núcleos fixos. Uma vez que a energia cinética T_n dos núcleos pode ser desprezada e a interação repulsiva entre os núcleos fixos é constante, obtém-se \mathcal{H}_{elec} através da equação (1.1):

$$\mathcal{H}_{elec} = T_e + V_{en} + V_{ee}. \quad (1.2)$$

Sendo que o potencial V_{en} e conseqüentemente V_{ee} dependem das posições nucleares, a auto-função eletrônica $|\Psi_{elec}\rangle$ dependerá parametricamente das coordenadas nucleares e explicitamente das coordenadas eletrônicas, $|\Psi_{elec}\rangle = \Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_A\})$. Essa auto-função obedece à seguinte equação:

$$\mathcal{H}_{elec}|\Psi_{elec}\rangle = \varepsilon_{elec}|\Psi_{elec}\rangle. \quad (1.3)$$

A energia total, ε_{total} , para uma configuração nuclear $\{\vec{R}_A\}$ é dada por:

$$\varepsilon_{total}(\{\vec{R}_A\}) = \varepsilon_{elec}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_A\}) + V_{nn}(\{\vec{R}_A\}). \quad (1.4)$$

Para o movimento dos núcleos, mostra-se [1] que $\varepsilon_{total}(\{\vec{R}_A\})$ é a energia potencial efetiva para a hamiltoniana nuclear, logo:

$$\mathcal{H}_{nuclear} = T_n(\{\vec{R}_A\}) + \varepsilon_{total}(\{\vec{R}_A\}). \quad (1.5)$$

A partir de agora, somente o problema eletrônico será considerado e os subscritos *elec* serão omitidos. Antes de estudarmos as demais aproximações em detalhes, revisaremos um importante método de cálculo em Mecânica Quântica, o método variacional.

1.3 Método Variacional

Com o método variacional é possível encontrar-se a energia aproximada para o estado fundamental de um sistema quântico que se deseja estudar com hamiltoniana \mathcal{H} , desde que uma função de onda qualquer, que obedeça as condições de contorno desse sistema quântico, seja dada. Isso pode ser feito através do princípio de que o valor esperado da Hamiltoniana \mathcal{H} , em qualquer estado $|\Phi\rangle$, é um limite superior para a energia exata do estado fundamental ε_o , ou seja:

$$\langle \mathcal{H} \rangle = E[\Phi] = \frac{\langle \Phi | \mathcal{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \geq \varepsilon_o. \quad (1.6)$$

Se o estado $|\Phi\rangle$ é normalizado, $\langle \Phi | \Phi \rangle = 1$ e obtemos $\langle \Phi | \mathcal{H} | \Phi \rangle \geq \varepsilon_o$.

A igualdade é válida somente para a função de onda exata do estado fundamental.

Na prática, escolhe-se uma função de onda tentativa aceitável, dependente de certos parâmetros ajustáveis, e calcula-se o funcional $E[\Phi]$. Assim, quando encontrarmos os parâmetros que minimizam (1.6), teremos a função de onda e a energia do estado fundamental aproximadas do sistema. O valor esperado da hamiltoniana será tanto mais próximo de ε_0 , quanto mais próxima $|\Phi\rangle$ for do estado fundamental exato, ou seja, a energia indica a “qualidade” da função de onda tentativa.

1.4 Aproximações para a Interação Elétron-Elétron

Nas aproximações a seguir, veremos como vários termos comumente usados em métodos de estrutura eletrônica, tais como, potencial de Hartree, de *exchange* e de correlação podem ser definidos.

1.4.1 Aproximações de Hartree e Hartree-Fock, e Método de Interação de Configurações

A aproximação de Hartree considera a interação elétron-elétron sentida por um elétron i como um potencial de campo médio devido a todos os outros elétrons, de modo que a Hamiltoniana \mathcal{H} possa ser aproximada por uma Hamiltoniana de campo médio, \mathcal{H}_{CM} , dada pelo somatório de hamiltonianas de um elétron [3]:

$$\mathcal{H} \approx \mathcal{H}_{CM} = \sum_{i=1}^N h(i). \quad (1.7)$$

Dessa forma, a auto-função total pode ser escrita como um produto de auto-funções de um elétron, que dependem das coordenadas espaciais \vec{r}_i . A auto-função de um elétron i é conhecida como orbital espacial, $\Phi_i(\vec{r})$, satisfaz a condição $\int |\Phi_i(\vec{r})|^2 d\vec{r} = 1$ e obedece a equação abaixo, conhecida como equação de Hartree:

$$h_i \Phi_i(\vec{r}) = \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_H \right) \Phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Phi_i(\vec{r}), \quad (1.8)$$

onde:

$$V_H = \sum_{j \neq i} \int \frac{|\Phi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \text{ é o potencial de Hartree.}$$

Logo, a função de onda total, conhecida como produto de Hartree, é:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) = \Phi_1(\vec{r}_1)\Phi_2(\vec{r}_2) \dots \Phi_N(\vec{r}_N). \quad (1.9)$$

Também pode-se chegar à equação de Hartree através do método variacional, adotando-se (1.9) como função tentativa. Para isso, deve-se anular a variação funcional em primeira ordem do valor esperado da Hamiltoniana (1.2) quando faz-se uma pequena variação arbitrária em Ψ , com a restrição de manter $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$, ou melhor, $\int |\Phi_i(\vec{r})|^2 d\vec{r} = 1$. O problema de minimização com restrição é resolvido pelo método dos multiplicadores indeterminados de Lagrange, ou seja, $\delta \left[E[\Psi] - \sum_i \varepsilon_i \int |\Phi_i(\vec{r})|^2 d\vec{r} \right] = 0$, que leva à equação (1.8). Pode-se notar que a função tentativa é totalmente não-correlacionada e não é anti-simétrica com relação à troca das coordenadas \vec{r} de dois elétrons.

No entanto, sabe-se que para um sistema de muitos elétrons (férmions), a função de onda total deve ser anti-simétrica e levar em conta o *spin* dos elétrons. A generalização mais simples para uma função anti-simétrica, partindo do produto de Hartree, é escrever $\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3, \dots, \vec{x}_N)$ como um determinante composto de *spin*-orbitais:

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3, \dots, \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{x}_1) & \varphi_1(\vec{x}_2) & \dots & \varphi_1(\vec{x}_n) \\ \varphi_2(\vec{x}_1) & \varphi_2(\vec{x}_2) & \dots & \varphi_2(\vec{x}_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_n(\vec{x}_1) & \varphi_n(\vec{x}_2) & \dots & \varphi_n(\vec{x}_n) \end{vmatrix}, \quad (1.10)$$

onde:

- $\vec{x} = \{\vec{r}, s\}$ denota as coordenadas espacial \vec{r} e de *spin* s ,
- $\varphi_i(\vec{x})$ é o *spin*-orbital do elétron i , dado pelo produto do orbital espacial $\Phi_i(\vec{r})$ pelas funções de *spin* $\alpha(s)$ ou $\beta(s)$. Essas são completas e ortonormais, correspondendo aos *spins* “up” e “down”, respectivamente.

O determinante acima é conhecido como determinante de Slater e está normalizado.

Agora, se utilizarmos o determinante de Slater como função tentativa no método variacional e procedermos de maneira análoga ao que foi feito para o produto de Hartree, chega-se a um novo conjunto de equações, conhecidas como equações de Hartree-Fock:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_j \int \frac{|\varphi_j(\vec{x}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{x}' \right) \varphi_i(\vec{x}) +$$

$$- \sum_j \varphi_j(\vec{x}) \int \frac{\varphi_j^*(\vec{x}')\varphi_i(\vec{x}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{x}' = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{x}). \quad (1.11)$$

Os dois últimos termos à esquerda da igualdade em (1.11) representam o potencial efetivo sentido por um elétron i devido a todos os outros elétrons. A diferença para a equação de Hartree é o último termo, definido como potencial de *exchange*, que surge da anti-simetria da função de onda. Esse é um termo não-local e indica a correlação entre elétrons de *spins* paralelos.

Agora, pode-se obter a “melhor” energia total do sistema através do método de Hartree-Fock. Uma vez que há aproximações nesse método, essa energia diferirá da energia total exata não-relativística. Essa diferença de energia é definida como energia de correlação, que está associada a um potencial de correlação.

Para a inclusão de efeitos de correlação, principalmente para os elétrons de *spins* opostos, deve-se considerar a função de onda exata [2] para qualquer estado do sistema:

$$|\Psi_i\rangle = C_o|\Psi_o\rangle + \sum_{ra} C_a^r |\Psi_a^s\rangle + \sum_{a<b,r<s} C_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{a<b<c,r<s<t} C_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots, (1.12)$$

onde: a série acima para a função de onda exata é infinita e $|\Psi_a^r\rangle, |\Psi_{ab}^{rs}\rangle, \dots$ são determinantes de Slater baseados no determinante usado na aproximação de Hartree-Fock $|\Psi_o\rangle$, porém substituindo-se um ou mais orbitais ocupados (índices a,b,c, ...) por orbitais virtuais desocupados (índices r, s, t, ...). Assim, Ψ_a^r é um determinante simplesmente excitado, onde o elétron que ocupava o orbital Φ_a é promovido para um orbital virtual Φ_r , e assim sucessivamente. Desse modo, supondo-se que a determinação da energia total exata não-relativística do sistema fosse possível através do método variacional e da função de onda exata, pode-se obter a energia de correlação exata através da diferença entre a energia total exata não-relativística do sistema e a energia total obtida pelo método de Hartree-Fock. Na prática, entretanto, determina-se somente “parte” dessa energia de correlação, já que o cálculo exato dessa energia é impossível. Para isso, utiliza-se da aproximação conhecida como Interação de Configurações (*Configuration Interaction*, CI). A solução para o problema de N elétrons na aproximação CI é obtida utilizando-se de (1.12), truncada em algum termo, como função tentativa no método variacional. Tal

procedimento leva a um problema de alto custo computacional e praticável somente para sistemas muito simples.

Assim, é necessário um outro método que englobe os efeitos de *exchange*-correlação e que seja factível computacionalmente. Esse método é a Teoria do Funcional da Densidade.

1.4.2 A Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da densidade [4] (DFT - *Density Functional Theory*) foi proposta em meados da década de 1960, permitindo a solução do problema do estado fundamental de um sistema de N elétrons, sujeitos a um potencial externo (em geral devido aos núcleos), através de uma equação análoga à equação de Schrödinger de “uma partícula”, onde os efeitos de *exchange*-correlação são incluídos de um modo formalmente exato. Vejamos como isso pode ser obtido.

Sabe-se que, em um sistema de N elétrons sujeitos a um potencial externo $v(\vec{r})$, a função de onda Ψ , a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ e todas as demais propriedades do estado fundamental desse sistema são obtidas através da resolução da equação de Schrödinger de muitas partículas. Uma vez que $v(\vec{r})$ define a Hamiltoniana desse sistema, todas as propriedades anteriores são funcionais de $v(\vec{r})$. Pierre Hohenberg e Walter Kohn demonstraram que o inverso também é verdade, ou seja, $v(\vec{r})$ é funcional único de $\rho(\vec{r})$ (primeiro teorema da DFT). Portanto, todas as propriedades do sistema no estado fundamental são funcionais de $\rho(\vec{r})$.

A partir do parágrafo anterior, pode-se definir um funcional energia $E[\rho]$ (funcional único de $\rho(\vec{r})$) como:

$$E[\rho] \equiv E_{ext}[\rho] + E_{Hartree}[\rho] + G[\rho], \quad (1.13)$$

onde:

- o primeiro termo é a energia de $\rho(\vec{r})$, devido ao potencial externo $v(\vec{r})$, dado por $E_{ext} = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}$;
- o segundo termo é a energia clássica de Coulomb (termo de Hartree), dado por $E_{Hartree}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}'$;
- o terceiro termo é um funcional único de $\rho(\vec{r})$.

Como foi visto no método variacional, o funcional energia de um sistema de N elétrons $E[\Phi]$ possui um valor mínimo, igual a ε_o , para a função de onda do estado fundamental exata. De modo semelhante, existe um segundo teorema na DFT, estabelecendo que $E[\rho]$ possui um valor mínimo (energia do estado fundamental) para a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ correta. Antes de utilizarmos esse teorema, temos de obter $G[\rho]$.

Para a determinação de $G[\rho]$, utiliza-se da particular definição de Walter Kohn e Lu J. Sham:

$$G[\rho] \equiv T[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (1.14)$$

onde:

- $T[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \int \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) d\vec{r}$ é a energia cinética de um sistema hipotético de N elétrons não interagentes, com a mesma densidade eletrônica do sistema original.
- $E_{xc}[\rho]$ é a energia restante para completar $E[\rho]$, definida nesse formalismo como energia de *exchange*-correlação do sistema original.

Exprimimos ainda $\rho(\vec{r})$ como:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{est.ocup.} \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}). \quad (1.15)$$

onde a somatória é feita sobre todos os estados ocupados desse sistema hipotético de N elétrons não interagentes.

Agora, com $G[\rho]$ definido, o problema para encontrar a energia do estado fundamental é semelhante ao de se encontrar as equações de Hartree pelo método variacional. Assim, $\delta E[\rho] = 0$ quando são feitas pequenas variações arbitrárias em $\rho(\vec{r})$, sujeita à restrição de ortonormalidade $\int \psi_i^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) d\vec{r} = \delta_{ij}$. Utilizando-se do método dos multiplicadores indeterminados de Lagrange e da equação (1.15), o problema resume-se em encontrar os extremos de $\mathcal{L}[\rho]$ dado por:

$$\mathcal{L}[\rho] = E[\rho] - \sum_i \varepsilon_i \int \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (1.16)$$

Para isso, fazemos $\frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \psi_i^*(\vec{r})} = 0$, utilizamos da regra da cadeia* e obtemos a seguinte equação:

$$\frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \psi_i^*(\vec{r})} = \frac{\delta T}{\delta \psi_i^*(\vec{r})} + \left[\frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\vec{r})} \right] \frac{\delta \rho(\vec{r})}{\delta \psi_i^*(\vec{r})} - \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) = 0, \quad (1.17)$$

A definição de uma derivada funcional é dada por [5]:

$$\delta \mathcal{F}[f] = \mathcal{F}[f + \delta f] - \mathcal{F}[f] = \int_{\vec{r}_{min}}^{\vec{r}_{max}} \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta f(\vec{r})} \delta f(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (1.18)$$

onde \mathcal{F} é qualquer funcional de f e $\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta f(\vec{r})}$ é a derivada funcional de \mathcal{F} em relação à variação de $f(\vec{r})$ no ponto \vec{r} .

Dessa forma, pode-se mostrar que:

$$\frac{\delta T}{\delta \psi_i^*} = -\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i, \quad \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(\vec{r})} = v(\vec{r}), \quad \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta \rho(\vec{r})} = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad \text{e} \quad \frac{\delta \rho(\vec{r})}{\delta \psi_i^*(\vec{r})} = \psi_i(\vec{r}),$$

e obter as equações de Kohn-Sham:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \quad \text{e } i = 1, 2, \dots, N. \quad (1.19)$$

A equação acima foi obtida de maneira exata. Nota-se que essa é análoga à equação de Schrödinger de “uma partícula”, sob um potencial efetivo dado por:

$$v_{ef}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}. \quad (1.20)$$

A energia total eletrônica obtida através das equações (1.13), (1.14) e (1.19) é:

$$E = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[\rho] - \int \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (1.21)$$

Para que a equação de Kohn-Sham possa ser resolvida é necessário fazer aproximações em $E_{xc}[\rho]$. A partir disso, a equação é resolvida auto-consistentemente, ou seja, assume-se uma densidade eletrônica inicial, calcula-se $v_{ef}(\vec{r})$ e resolve-se a equação (1.19); desse

*Para obter o último termo á esquerda da igualdade da equação (1.17) deve-se utilizar da definição de derivada funcional.

modo uma nova densidade é obtida através de (1.15) e o processo continua até que a auto-consistência seja alcançada.

Existem várias aproximações para $E_{xc}[\rho]$, e no presente trabalho utilizamos das aproximações conhecidas como LDA (*Local Density-functional Approximation*) e GGA (*Generalized Gradient Approximation*).

A aproximação da densidade local (LDA) vale para sistemas em que $\rho(\vec{r})$ varia lentamente, ou seja, assume-se que $E_{xc}[\rho] = E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}$. Escrita nessa forma essa é exata somente para sistemas de densidade constante, uma vez que $\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho]$ é a energia de *exchange*-correlação por elétron de um sistema homogêneo com densidade ρ .

Na aproximação LDA, $\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho]$ é dado pela soma de dois termos [6]: um de *exchange* ($\varepsilon_x^{hom}[\rho]$) e outro de correlação ($\varepsilon_c^{hom}[\rho]$). O primeiro é obtido exatamente para o gás de elétrons homogêneo ($\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho] \propto \rho^{\frac{1}{3}}$) [3]. O outro foi parametrizado por Perdew e Zunger [7] com base nos resultados de Ceperley e Alder [8], que realizaram simulação de Monte Carlo Quântico para um sistema homogêneo de elétrons interagentes para vários valores de densidade eletrônica.

Sabe-se que em sistemas reais a densidade de carga não é homogênea e a aproximação LDA não é uma boa aproximação para sistemas em que $\rho(\vec{r})$ varia fortemente. Desse modo, uma possível melhoria na aproximação LDA é também levar em consideração o gradiente da densidade de carga ($\nabla\rho(\vec{r})$). Isso é feito na aproximação GGA com o seguinte funcional [9]:

$$E_{xc}[\rho] = E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_x^{hom}(\rho(\vec{r})) F_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (1.22)$$

onde: $F_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))$ é um fator de correção sobre o *exchange* local.

Na próxima seção estudaremos a aproximação de pseudo-potenciais, onde a densidade de carga total é dividida em duas contribuições: uma de caroço e outra de valência. Nessa aproximação a energia total é obtida substituindo-se em (1.13) a densidade de carga total pela de valência e $v(\vec{r})$ pelo pseudo-potencial.

1.5 Aproximação para a Interação Elétron-Núcleo

A Teoria de Pseudo-Potenciais

Inicialmente, consideremos que os estados eletrônicos presentes em moléculas e sólidos dividem-se em “dois tipos”: os de caroço e os de valência. Os primeiros estão fortemente ligados e mais próximos aos núcleos, e permanecem quase inalterados quando o átomo é colocado em diferentes ambientes químicos. Já os últimos são responsáveis pelas ligações químicas. Assim, é uma aproximação razoável considerar somente os graus de liberdade dos elétrons de valência em cálculos de propriedades eletrônicas de moléculas e sólidos. No entanto, é necessário levar em conta a ortogonalidade entre os estados de caroço e os estados de valência. Isso pode ser feito com a utilização de pseudo-potenciais.

A idéia de pseudo-potencial, em sua formulação primordial, foi obtida através de um cálculo simples, com o auxílio do método de ondas planas ortogonalizadas (OPW - *Orthogonalized Plane Waves*) [3] de Herring. Baseado nesse método, Phillips e Kleinman [10] propuseram o seguinte estado de valência $|\Psi_k^v\rangle$:

$$|\Psi_k^v\rangle = |\Phi_k^v\rangle - \sum_c |\Psi_k^c\rangle \langle \Psi_k^c | \Phi_k^v \rangle, \quad (1.23)$$

onde:

$|\Phi_k^v\rangle$ é a parte suave de $|\Psi_k^v\rangle$ e pode ser bem descrita por uma expansão com poucas ondas planas, e $-\sum_c |\Psi_k^c\rangle \langle \Psi_k^c | \Phi_k^v \rangle$ é a parte “de caroço” de $|\Psi_k^v\rangle$, sendo escrita como uma combinação de estados de caroço $|\Psi_k^c\rangle$.

Definido $|\Psi_k^v\rangle$, o problema é encontrar a equação de onda satisfeita por $|\Phi_k^v\rangle$. Para isso, supomos que $|\Psi_k^v\rangle$ e $|\Psi_k^c\rangle$ são auto-funções do hamiltoniano \mathcal{H} a ser estudado, obedecendo à equação de Schrödinger de “uma partícula”:

$$\mathcal{H}|\Psi_k^v\rangle = E_k^v|\Psi_k^v\rangle, \quad (1.24)$$

$$\mathcal{H}|\Psi_k^c\rangle = E_k^c|\Psi_k^c\rangle. \quad (1.25)$$

Substituindo-se (1.23) em (1.24), obtemos:

$\mathcal{H} \left(|\Phi_k^v\rangle - \sum_c |\Psi_k^c\rangle \langle \Psi_k^c | \Phi_k^v \rangle \right) = E_k^v \left(|\Phi_k^v\rangle - \sum_c |\Psi_k^c\rangle \langle \Psi_k^c | \Phi_k^v \rangle \right)$ e utilizando-se de (1.25), temos:

$$\left(\mathcal{H} + \sum_c (E_k^v - E_k^c) |\Psi_k^c\rangle \langle \Psi_k^c| \right) |\Phi_k^v\rangle = \mathcal{H}' |\Phi_k^v\rangle = E_k^v |\Phi_k^v\rangle.$$

Escrevendo

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{original}(\vec{r}), \quad (1.26)$$

obtemos

$$\mathcal{H}' = -\frac{1}{2} \nabla^2 + \left(V_{original}(\vec{r}) + \sum_c (E_k^v - E_k^c) |\Psi_k^c\rangle \langle \Psi_k^c| \right) = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V^{ps}, \quad (1.27)$$

onde $V_{original}(\vec{r})$ é o potencial original, V^{ps} é o pseudo-potencial e $|\Phi_k^v\rangle$ é a pseudo-função de onda de valência.

Pode-se notar que: $\langle \Phi_k^v | V_{original}(\vec{r}) | \Phi_k^v \rangle < 0$

e $\langle \Phi_k^v | (\sum_c (E_k^v - E_k^c) |\Psi_k^c\rangle \langle \Psi_k^c|) | \Phi_k^v \rangle = \sum_c (E_k^v - E_k^c) |\langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle|^2 > 0$,

pois $V_{original}(\vec{r})$ tem caráter atrativo e os auto-valores de energia dos elétrons de valência ficam acima dos de caroço. Assim, o potencial repulsivo cancela parcialmente o potencial atrativo, levando a um pseudo-potencial “fraco”. Desse modo, obtém-se o auto-valor exato E_k^v de forma mais simples, através de uma Hamiltoniana modificada \mathcal{H}' , uma pseudo-função de onda suave e um pseudo-potencial fraco.

A partir de agora, abandonaremos a formulação original de Phillips e Kleinman e seguiremos um outro procedimento para a obtenção de pseudo-potenciais. Esse é baseado em cálculos atômicos *ab-initio* usando-se da teoria do funcional da densidade na aproximação LDA ou GGA.

Para a realização de cálculos atômicos *ab-initio*, deve-se escolher uma configuração atômica de referência. Assim, considerando-se uma blindagem eletrônica com simetria esférica, os cálculos serão realizados auto-consistentemente através da resolução da equação radial de Kohn-Sham:

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(\rho, r) \right) r R_{nl}(r) = \varepsilon_{nl} r R_{nl}(r), \quad (1.28)$$

onde:

- $R_{nl}(r)$ é a função de onda atômica radial dos elétrons de valência;
- n e l são números quânticos principal e de momento angular, respectivamente;
- $V(\rho, r)$ é a soma dos potenciais iônico, de Hartree e de *exchange*-correlação.

Logo, obtêm-se $R_l(r)$ e ε_l , onde a dependência de n foi omitida. A partir disso, a técnica para obter os pseudo-potenciais é primeiramente substituir a parte oscilatória da função de onda atômica radial ($R_l(r)$) na região do caroço, por uma função $F(r)$ analítica conveniente, sujeita a determinadas condições que serão apresentadas mais adiante. A região do caroço deve ser especificada através de um raio de corte r_c para cada função atômica radial.

A função $F(r)$ é da seguinte forma [11, 12]:

$$F(r) = rR_l^{ps}(r) = r[r^l f(r)], \quad (1.29)$$

onde $R_l^{ps}(r)$ é a pseudo função de onda radial na região do caroço e $f(r)$ é uma função exponencial dada por $e^{p(r)}$, sendo $p(r)$ um polinômio.

Uma vez que a Hamiltoniana modificada atuando na pseudo-função de onda deve produzir um mesmo auto-valor ε_l , temos da equação de Kohn-Sham:

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V^{ps}(r) \right) rR_l^{ps}(r) = \varepsilon_l rR_l^{ps}(r). \quad (1.30)$$

O pseudo-potencial $V^{ps}(r)$ na região do caroço é obtido com a inversão da equação acima:

$$V^{ps}(r) = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{ps}} \frac{d^2}{dr^2} (rR_l^{ps}). \quad (1.31)$$

As condições essenciais para a determinação de R_l^{ps} são [11, 13]:

1. Os auto-valores da pseudo-função de onda (PFO) e da função de onda real (FOR) devem ser iguais, para a configuração atômica de referência escolhida.
2. A PFO e a FOR normalizadas devem coincidir além de um raio de corte r_c . Além disso, as derivadas de $F(r)$ e $rR_l(r)$ devem ser iguais no ponto $r = r_c$. Isso assegura que a pseudo-função de onda “encontra” a função de onda real de modo contínuo e diferenciável no ponto $r = r_c$.

3. A condição anterior implica que $\int_0^{r_c} |R_l^{ps}(r)|^2 r^2 d\vec{r} = \int_0^{r_c} |R_l(r)|^2 r^2 d\vec{r}$, ou seja, a carga contida na esfera de raio r_c é igual para as duas funções de onda (conservação da norma). Tal propriedade garante, através do teorema de Gauss, que o potencial eletrostático produzido fora de r_c será o mesmo para a real e pseudo distribuição de carga.
4. A derivada logarítmica da PFO deve convergir para a da FOR e a derivada primeira com relação a energia da derivada logarítmica da PFO também deve convergir para a da FOR para $r > r_c$. Dessa forma, a dependência dos parâmetros do pseudo-potencial será de segunda ordem na energia, e este erro pode ser ignorado na maioria dos casos.

Com as condições acima, pode-se construir pseudo-potenciais de norma conservada. Para isso, Troullier-Martins [12] sugeriram a seguinte forma para $p(r)$:

$(c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12})$. Tal forma resulta em pseudo-potenciais suaves, que permitem uma rápida convergência em cálculos de energias totais em molécula e sólidos, por exemplo.

Para a determinação dos coeficientes ($c_0, c_2, c_4, c_6, c_8, c_{10}$ e c_{12}) utilizam-se das condições anteriores: conservação da norma, continuidade da PFO e de suas quatro primeiras derivadas em r_c . A última condição é proveniente do critério para a suavidade de pseudo-potenciais, segundo [12] a derivada segunda de V^{ps} no ponto $r = 0$ deve ser nula. Portanto, obtemos o pseudo-potencial atômico suave, de norma conservada para cada l , que está blindado pelos elétrons de valência.

O pseudo-potencial deve ser utilizado em diferentes ambientes químicos, e por isso deve-se retirar a blindagem dos elétrons de valência, já que essa depende do ambiente químico em que o pseudo-potencial está. O pseudo-potencial resultante é o pseudo-potencial iônico, obtido pela subtração dos potenciais de Hartree (V_H) e de *exchange*-correlação (V_{xc}) calculados a partir das PFO de valência, ou seja,

$$V_{ion,l}^{ps}(r) = V^{ps}(r) - V_H^{ps} - V_{xc}^{ps}(r). \quad (1.32)$$

No entanto, se a aproximação de pseudo-potenciais é usada juntamente com a DFT esse procedimento tem suas limitações. Vejamos, porque isso ocorre:

No formalismo da DFT, a energia eletrônica total é dada por (ver seção 1.4.2):

$$E_{tot} = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + T[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (1.33)$$

Dentro da aproximação de pseudo-potenciais, a energia total é obtida substituindo-se em (1.33) a densidade de carga total ($\rho(\vec{r})$) por uma (pseudo) densidade de carga de valência ($\rho^v(\vec{r})$) e $v(\vec{r})$ pelo pseudo-potencial. Assim, as interações entre as densidades dos elétrons de caroço ($\rho^c(\vec{r})$) e os de valência são transferidas para o pseudo-potencial e a energia devido somente à densidade de carga do caroço ($\rho^c(\vec{r})$) é subtraída da energia total, uma vez que essa é constante (aproximação do caroço rígido). Essa aproximação não levará a erros significativos se as cargas de valência e de caroço estiverem bem separadas, uma vez $E_{xc}[\rho]$ pode ser separado em $E_{xc}[\rho^c] + E_{xc}[\rho^v]$. No entanto, se houver sobreposição das cargas de valência e de caroço, não se pode separar $E_{xc}[\rho]$ e consequentemente subtrair $E_{xc}[\rho^c]$ da energia total. Nesse caso deve-se fazer uma correção de caroço [14].

Isso é feito, obtendo-se o seguinte pseudo-potencial iônico dado por:

$$V_{ion,l}^{ps}(r) = V^{ps}(\vec{r}) - V_H(\rho^v(\vec{r})) - V_{xc}(\rho^c(\vec{r}) + \rho^v(\vec{r})). \quad (1.34)$$

Assim, quando este for utilizado em outro ambiente químico, deve-se somar a carga do caroço, que dentro da aproximação do caroço rígido é a mesma para qualquer nova aplicação, à carga de valência nos cálculos do potencial de *exchange*-correlação. Essa é a correção total de caroço. Na prática, usa-se a correção parcial de caroço, onde a densidade de carga total de caroço é substituída por uma densidade de carga parcial de caroço, que é igual a densidade de carga verdadeira fora de um raio R_{ρ^c} e arbitrária dentro desse. Isso pode ser feito, uma vez que o efeito de ρ^c é desprezível próxima ao núcleo e relevante onde essa possuir magnitude similar a ρ^v .

Para a utilização de pseudo-potenciais em cálculos auto-consistentes em moléculas e sólidos, deve ser utilizado o pseudo-potencial iônico total. Sabe-se que os pseudo-potenciais devem reproduzir o potencial iônico (independente de l) para $r > r_c$, e dependem de l na região do caroço. Dessa forma, pode-se escrever o pseudo-potencial iônico total como a soma de uma parte local e de uma parte devido à dependência em l , ou seja, em forma de operador temos:

$$\hat{V}_{ion}^{ps}(r) = V_{ion,local}^{ps}(r) + \sum_l V_{semi}^l(r) |l\rangle \langle l|, \quad (1.35)$$

onde:

- $V_{ion,local}^{ps}(r)$ é a parte local (independente de l) e de longo alcance do potencial total.

Para raios grandes essa parte do potencial total comporta-se como $-\frac{Z_{valência}}{r}$.

- $V_{semi}^l(r)|l\rangle\langle l| = (V_{ion,i}^{ps}(r) - V_{ion,local}^{ps}(r))|l\rangle\langle l| = V_{SL}(r)$ é a parte semi-local (radialmente local e dependente de l) do potencial total e de curto alcance.

A parte semi-local do potencial pode ser transformada em uma forma não-local e totalmente separável através do seguinte procedimento [15]:

$$V_l^{KB} = \frac{|V_{SL}(r)\phi_{l,m}^{ps}\rangle\langle\phi_{l,m}^{ps}V_{SL}(r)|}{\langle\phi_{l,m}^{ps}|V_{SL}(r)|\phi_{l,m}^{ps}\rangle} \quad (1.36)$$

onde: $\phi_{l,m}^{ps}$ é a PFO atômica de momento angular l na configuração atômica de referência ($\phi_{l,m}^{ps} = R_l^{ps}Y_{l,m}(\theta, \phi)$) e $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ são os harmônicos esféricos. Nota-se que $V_l^{KB}|\phi_{l',m'}^{ps}\rangle = |V_{SL}(r)\phi_{l',m'}^{ps}\rangle$ e o termo semi-local escrito nessa forma permite uma economia de tempo computacional [15].

Finalmente, escrevendo $\hat{V}_{NL}^{KB} = \sum_l V_l^{KB}$, temos:

$$\hat{V}_{ion}^{ps}(r) = V_{ion,local}^{ps}(r) + \hat{V}_{NL}^{KB} \quad (1.37)$$

A seguir, discutiremos o método LCAO, uma vez que esse será utilizado para a implementação do método *ab-initio*.

1.6 O Método LCAO

No método LCAO [16] (*Linear Combination of Atomic Orbitals*) expandimos os auto-estados ψ_i , que satisfazem a $\mathcal{H}\psi_i = \varepsilon_i\psi_i$, em uma combinação linear de funções semelhantes a orbitais atômicos localizadas sobre os sítios atômicos.

Sabe-se que devido à simetria translacional das células unitárias dos sólidos, qualquer função de onda ψ_i deve satisfazer o teorema de Bloch [3]:

$$\psi_i(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\psi_i(\vec{r}), \quad (1.38)$$

onde \vec{R} é um vetor da rede.

Uma forma possível de escrever ψ_i , obedecendo a condição (1.38), é exprimi-la como uma combinação de funções de Bloch *tight-binding*, definidas como:

$$\Phi_j(\vec{r}, \vec{k}) = \sum_{\alpha\gamma} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_{\alpha\gamma}} \varphi_j(\vec{r} - \vec{R}_{\alpha\gamma}), \quad (j = 1, \dots, n), \quad (1.39)$$

onde φ_j é uma função de onda atômica ou semelhante no estado j , n é o número de funções em um átomo da base e a somatória é sobre todos os α vetores da rede do cristal para todos os γ átomos da base. Assim, utilizando-se $\{\Phi_j\}$ como uma base (não necessariamente completa) para a expansão de $\psi_i(\vec{r}, \vec{k})$, obtemos:

$$\psi_i(\vec{r}, \vec{k}) = \sum_{j'=1}^n C_{ij'}(\vec{k}) \Phi_{j'}(\vec{r}, \vec{k}), \quad (i = 1, \dots, n), \quad (1.40)$$

onde $C_{ij'}$ são coeficientes da expansão, sendo determinados do seguinte modo:

De $\mathcal{H}\psi_i = \varepsilon_i\psi_i$, temos:

$$\varepsilon_i(\vec{k}) = \frac{\langle \psi_i | \mathcal{H} | \psi_i \rangle}{\langle \psi_i | \psi_i \rangle} = \frac{\sum_{jj'}^n C_{ij}^* C_{ij'} \mathcal{H}_{jj'}(\vec{k})}{\sum_{jj'}^n C_{ij}^* C_{ij'} S_{jj'}(\vec{k})}, \quad (1.41)$$

definindo $\langle \Phi_j | \mathcal{H} | \Phi_{j'} \rangle = \mathcal{H}_{jj'}$ e $\langle \Phi_j | \Phi_{j'} \rangle = S_{jj'}$ com $(j, j' = 1, 2, \dots, n)$. Pelo método variacional, os coeficientes C_{ij} são obtidos pela minimização dos $\varepsilon_i(\vec{k}) = \varepsilon_i(\vec{k}, \{C_{ij}\})$.

Assim, $\frac{\delta \varepsilon_i(\vec{k})}{\delta C_{ij}^*} = 0$ ou

$$\sum_{j'=1}^n \mathcal{H}_{jj'}(\vec{k}) C_{ij'} = \varepsilon_i(\vec{k}) \sum_{j'=1}^n S_{jj'}(\vec{k}) C_{ij'}. \quad (1.42)$$

Definindo o vetor coluna

$$C_i = \begin{bmatrix} C_{i1} \\ C_{i2} \\ C_{i3} \\ \vdots \\ C_{in} \end{bmatrix}, \quad (1.43)$$

temos a equação (1.42) em forma matricial

$$\mathcal{H}C_i = \varepsilon_i(\vec{k}) \mathcal{S}C_i. \quad (1.44)$$

O problema tem solução quando

$$\det[\mathcal{H} - \varepsilon \mathcal{S}] = 0, \quad (1.45)$$

onde a equação (1.45) é chamada de equação secular, cuja solução fornece todos os autovalores $\varepsilon_i(\vec{k})$ para um dado \vec{k} . Finalmente, com os valores de $\varepsilon_i(\vec{k})$, os coeficientes C_i são obtidos através das equações (1.41) e (1.42).

1.7 Implementação do Método *Ab-initio*

Diante de todas as aproximações já discutidas, vejamos como podemos reuni-las a fim de obtermos um método [17] para estudarmos as propriedades eletrônicas e estruturais de nano-estruturas.

A primeira aproximação vista foi a de Born-Oppenheimer, que permite separar os movimentos eletrônico e nuclear. Dessa forma, para uma dada configuração nuclear, podemos estudar o movimento dos elétrons do sólido, como um gás de elétrons interagentes sujeitos a um potencial externo $v(\vec{r})$ (potencial devido aos núcleos). Vimos na DFT que a solução desse problema pode ser mapeada na solução de um problema de elétrons não interagentes. Com a teoria de pseudo-potenciais somente os elétrons de valência devem ser considerados nesse “gás de elétrons”, onde os potenciais devido aos núcleos devem ser substituídos por pseudo-potenciais. Dessa forma, a equação de Kohn-Sham fica:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \sum_I \left(V_{local}^{ps}(\vec{r} - \vec{R}_I) + \hat{V}_{NL}^{KB}(\vec{r} - \vec{R}_I) \right) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \mu_{xc}(\rho) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \quad (1.46)$$

onde a densidade eletrônica refere-se somente aos elétrons de valência, $\mu_{xc}(\rho) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}$, e I é o índice de um átomo.

O próximo passo é a definição da base [18] para a expansão dos estados eletrônicos. Essa será baseada na aproximação LCAO, e a primeira idéia é utilizar as pseudo-funções de onda de valência ($\phi_{l,m}^{ps} = R_l^{ps} Y_{l,m}(\theta, \phi)$), obtidas na aproximação de pseudo-potenciais em cálculos atômicos *ab-initio*, como base. No entanto, as PFOs têm um alcance muito longo [19], levando a cálculos de muitos elementos das matrizes \mathcal{H} e \mathcal{S} . A fim de diminuir o alcance das PFOs atômicas, reestabelecemos o problema atômico com a condição de contorno de que a PFO atômica radial, a partir de agora chamada PFO confinada, seja nula além de um raio de confinamento r_{conf} [19]. O valor de r_{conf} deve ser bem maior do que o pico mais externo da função de onda atômica real, de modo que a forma das funções confinada e real não seja diferente. A PFO confinada $\phi_l(r)$, para cada l , pode ser obtida resolvendo-se:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l^{ps}(r) \right] r\phi_l(r) = (\varepsilon_l + \delta\varepsilon_l) r\phi_l(r) \quad (1.47)$$

onde a energia $(\varepsilon_l + \delta\varepsilon_l)$ é escolhida de modo que o primeiro nó de $\phi_l(r)$ ocorra em r_{conf} .

A fim de sistematizar e balancear todos os diferentes raios de confinamento, usa-se o mesmo $\delta\varepsilon_l$ (acréscimo de energia sofrida pelo orbital quando esse é confinado) para todos os átomos e para todo l .

As funções confinadas $\phi_l(r)$ juntamente com suas respectivas partes angulares formam a base conhecida como mínima ou “*single zeta*”. A base acima foi obtida e otimizada para um sistema atômico, entretanto essa deve ser usada em diferentes ambientes químicos. Dessa forma, quanto maior for sua flexibilidade radial e angular melhor ela descreverá os estados eletrônicos presentes em outros ambientes. Para isso, incluímos mais uma função radial para cada l além da PFO confinada (obtida anteriormente). Para obtermos essa segunda função, considera-se uma função auxiliar que possui a forma polinomial $r^l(a_l - b_l r^2)$ para $r < r_\zeta$ e a mesma forma da PFO confinada em $r \geq r_\zeta$. Os coeficientes a_l e b_l são determinados exigindo-se a continuidade das funções e de suas derivadas em r_ζ . Já r_ζ é obtido, fixando-se a norma da função confinada em $r \geq r_\zeta$. Assim, a segunda função é obtida fazendo-se a diferença entre a PFO confinada anterior e a função auxiliar. Essa base é conhecida como “DZ (*double-zeta*)”

Para a inclusão de flexibilidade angular, pode-se usar orbitais polarizados. Isso é feito polarizando-se o pseudo orbital atômico de valência $\phi_{l'm}$, tal que não haja outro pseudo orbital de valência com momento angular $l' + 1$. Esse orbital polarizado é somado à base “DZ” formando a base conhecida como “DZP”.

Agora, pode-se escrever os estados eletrônicos ψ_i , expandidos em um conjunto de bases atômicas obtidas anteriormente, como:

$$|\psi_i\rangle = \sum_{\mu} C_{\mu i} |\Phi_{\mu}(\vec{r} - \vec{R}_I)\rangle. \quad (1.48)$$

onde $C_{\mu i}$ são os coeficientes da expansão e $\mu \equiv Ilmn$.

O passo seguinte é evitar trabalhar com os termos de longo alcance do potencial de Hartree e do pseudo-potencial $\left(\sum_I V_{local}^{ps}(\vec{r} - \vec{R}_I)\right)$. Isso é feito redefinindo a densidade eletrônica como:

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r}) + \delta\rho(\vec{r}), \quad (1.49)$$

onde $\rho_0(\vec{r}) = \sum_I \rho_I^{AN}(\vec{r} - \vec{R}_I)$ é a soma das densidades eletrônicas de valência dos átomos neutros ρ_I^{AN} e $\delta\rho(\vec{r})$ é por definição a diferença entre $\rho(\vec{r})$ e $\rho_0(\vec{r})$.

Com isso, calcula-se o potencial de Hartree em função de ρ_0 e $\delta\rho$:

$$V_H^\rho(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' = \int \frac{\delta\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \sum_I \int \frac{\rho_I^{AN}(\vec{r}' - \vec{R}_I)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'. \quad (1.50)$$

Escrevendo \mathcal{H} como:

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \sum_I V_{AN}(\vec{r} - \vec{R}_I) + \sum_I \hat{V}_{NL}^{KB}(\vec{r} - \vec{R}_I) + \mu_{xc}(\rho) + \int \frac{\delta\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}', \quad (1.51)$$

com $V_{AN}(\vec{r} - \vec{R}_I) = \int \frac{\rho_I^{AN}(\vec{r}' - \vec{R}_I)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{local}^{ps}(\vec{r} - \vec{R}_I)$ sendo o potencial de átomo neutro de um dado átomo em \vec{R}_I . Esse é de curto alcance, pois a (pseudo) carga nuclear é cancelada pela carga de valência fora de r_{conf} .

Agora temos uma Hamiltoniana e uma base de curto alcance, essenciais para a grande redução dos elementos não-nulos das matrizes \mathcal{H} e \mathcal{S} . Os elementos de matrizes $\mathcal{S}_{\mu\nu} = \langle \Phi_\mu | \Phi_\nu \rangle$, $T_{\mu\nu} = \langle \Phi_\mu | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \Phi_\nu \rangle$ e $\langle \Phi_\mu | \hat{V}_{NL}^{KB}(\vec{r} - \vec{R}_I) | \Phi_\nu \rangle$ envolvem integrais de 2 e 3 centros, são independentes de $\rho(\vec{r})$, são calculados no espaço de Fourier [19] e tabelados em função das distâncias interatômicas.

Os termos remanescentes envolvem potenciais que são calculados em uma malha no espaço real tridimensional. Dessa forma, $V_{AN}(\vec{r} - \vec{R}_I)$ é tabelado em função da distância aos átomos e interpolados em qualquer ponto da malha. Como os potenciais dos dois últimos termos à direita de (1.51) são dependentes da densidade eletrônica, deve-se calcular tanto ρ como $\delta\rho$ nos pontos da malha. Assim, o potencial de *exchange*-correlação na aproximação LDA é computado diretamente da densidade eletrônica (se necessário, pode-se incluir a densidade da carga de caroço devido à correção de caroço), e na aproximação GGA deve-se usar o método descrito na referência [20]. Já o potencial de Hartree (δV_H) é obtido através da equação de Poisson, computada no espaço recíproco, uma vez que essa possui uma forma simples nesse espaço. Portanto, os elementos de matriz do potencial total dado por $V(r) = V_{AN}(\vec{r} - \vec{R}_I) + \delta V_H + \mu_{xc}(\rho)$ são obtidos por integração nos pontos da malha.

Finalmente, os auto-valores são computados através da solução do problema de auto-valores generalizado (equação (1.44)), produzindo novos coeficientes $C_{\mu i}$. A nova densidade eletrônica é obtida e o processo continua auto-consistentemente.

A energia total de um sólido ou de uma molécula deve ser a soma das energias eletrônica e de interação dos núcleos, como visto na aproximação de Born-Oppenheimer, portanto

utilizando-se do formalismo da DFT e de pseudo-potenciais na base LCAO obtemos:

$$E_{total} = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho] - \int \mu_{xc}(\rho(\vec{r}))\rho(\vec{r})d\vec{r} + \sum_I \sum_{I'>I} \frac{Z_I Z_{I'}}{|\vec{R}_I - \vec{R}_{I'}|}, \quad (1.52)$$

onde a densidade eletrônica refere-se somente aos elétrons de valência e Z é a pseudo-carga nuclear, dada pelo número de elétrons de valência do átomo. O último termo da equação anterior é de longo alcance, e para torná-lo de curto alcance deve-se somar e subtrair a auto-energia de Hartree da densidade de carga do átomo neutro. Rearranjando-se os termos temos:

$$E_{total} = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_0(\vec{r})\rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}(\rho(\vec{r})) - \int \mu_{xc}(\rho(\vec{r}))\rho(\vec{r})d\vec{r} + U_{ii-ee}, \quad (1.53)$$

com $U_{ii-ee} = \sum_I \sum_{I'>I} \frac{Z_I Z_{I'}}{|\vec{R}_I - \vec{R}_{I'}|} - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_0(\vec{r})\rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}'$ sendo um termo de curto alcance.

As integrais acima podem ser calculadas na malha do espaço real tridimensional.

Sabe-se que a energia total é dependente dos vetores \vec{k} do espaço recíproco, dessa forma, utilizamos de métodos padrões [21, 22] para a escolha dos pontos-k para integrações e interpolações na zona de Brillouin.

A configuração nuclear mais estável é aquela obtida quando as forças atuantes sobre os átomos forem nulas. Para calcular as forças que estão atuando em um átomo na posição \vec{R}_I , deve-se lembrar que a energia total é o potencial efetivo para os núcleos, conforme vimos na aproximação de Born-Oppenheimer. Assim, a força sobre um átomo I é obtida pela diferenciação direta de (1.53) em relação às posições atômicas:

$$\vec{F}_I = -\frac{\partial}{\partial \vec{R}_I} E_{total} \quad (1.54)$$

Isso assegura que todas as contribuições para a força são incluídas, inclusive a correção de Pulay. Tal correção surge quando se utiliza do teorema de Hellmann-Feymann para o cálculo de forças sobre átomos em um método em que a base não seja completa. Entretanto, nesse método as forças foram obtidas diferenciando-se diretamente a expressão para a energia, não sendo utilizado tal teorema.

1.8 O Método *Tight-Binding* na Formulação de Matriz Densidade

O método descrito na última seção permite uma descrição muito boa de propriedades eletrônicas e estruturais de nanoestruturas quando aquelas são comparadas a resultados experimentais. No entanto, esse método exige um grande custo computacional tornando-o inviável para o estudo de sistemas com um grande número de átomos. Assim, para se estudar tais sistemas necessitamos de uma metodologia com um menor custo computacional, mas que ainda leve em conta uma descrição quântica das propriedades dos elétrons. Tais características podem ser encontradas no método *tight-binding*.

Nesse método a energia total de um sistema com N elétrons (dentro da aproximação de Born-Oppenheimer) é usualmente dada por:

$$E_{tot} = \sum_i^N \varepsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta (\neq \alpha)} U(|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|) + N_{at} E_0, \quad (1.55)$$

onde:

- O primeiro termo (parte atrativa da energia total) é proveniente da estrutura de faixa do sistema, sendo obtido somando-se os auto-valores dos estados de valência ocupados de uma hamiltoniana *tight-binding* não auto-consistente, que será descrita posteriormente.
- O segundo termo é um termo repulsivo e de curto-alcance, sendo função somente da diferença entre as posições dos átomos α e β .
- Já o último termo apenas indica o “zero” de energia do sistema, onde E_0 é uma constante de energia por átomo e N_{at} é o número de átomos do sistema.

Antes de definirmos a hamiltoniana *tight-binding*, tentaremos justificar a equação (1.55) estabelecendo-se uma conexão entre a energia total obtida através dessa equação e aquela obtida via Teoria do Funcional da Densidade (DFT) (que é uma teoria mais fundamental) juntamente com a aproximação de pseudo-potenciais. Desse modo, recordemos que a energia total obtida através da DFT é dada por:

$$E[\rho] = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho] - \int \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \rho(\vec{r}) d\vec{r} + V_{nn} \quad (1.56)$$

e que a densidade do estado fundamental, $\rho_0(\vec{r})$, é obtida através da resolução auto-consistente da equação de Kohn-Sham. Assim, obtemos a energia do estado fundamental, E_0 , através de

$$E_0 = E[\rho_0]. \quad (1.57)$$

A partir de agora, basearemos no trabalho da referência [23], onde os autores definem um funcional energia total alternativo não auto-consistente, $\mathcal{E}[\rho_{nac}]$, dado por:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}[\rho_{nac}] = & \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_{nac}(\vec{r})\rho_{nac}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho_{nac}] + \\ & - \int \left. \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \right|_{\rho_{nac}} \rho_{nac}(\vec{r}) d\vec{r} + V_{nn}, \end{aligned} \quad (1.58)$$

onde $\rho_{nac}(\vec{r})$ é uma densidade de carga não auto-consistente.

O funcional acima é idêntico a $E[\rho]$ em $\rho(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r})$, é não-variacional e estacionário em torno de $\rho_0(\vec{r})$ e depende somente de $\rho_{nac}(\vec{r})$. Assim, para obtermos uma boa estimativa para a energia total (usando esse funcional) é necessário uma boa densidade de carga tentativa ($\rho_{nac}(\vec{r})$), ou seja, quanto mais essa estiver próxima da densidade de carga $\rho_0(\vec{r})$ melhor será a energia total (uma possível escolha é considerá-la como uma superposição de densidades esféricas tipo-atômicas). Desse modo, podemos relacionar a parte atrativa da energia *tight-binding* com a parte análoga obtida via “DFT não auto-consistente” (equação (1.58)), uma vez que os auto-valores dos estados de valência (dentro da aproximação de pseudo-potenciais) em ambas aproximações serão obtidos a partir de uma hamiltoniana não auto-consistente.

Quanto ao termo repulsivo da energia *tight-binding*, pode-se demonstrar que para uma densidade de carga resultante de uma superposição de densidades esféricas tipo-atômicas a soma da energia de Hartree e de repulsão entre núcleos (V_{nn}) resulta em um potencial de dois corpos e de curto-alcance. Para os termos de *exchange*-correlação estimativas mostram, pelo menos para a aproximação LDA, que uma descrição em termos de potenciais de dois corpos e de curto-alcance leva a erros pequenos. Assim, mostramos que a equação (1.55) é bastante plausível sob “o ponto de vista” da DFT.

Agora, retornaremos à matriz Hamiltoniana. Para a definição dos elementos da hamiltoniana é necessário um conjunto de bases para os quatro elétrons de valência do silício[†]. Para

[†]A presente metodologia está implementada somente para sistemas envolvendo átomos de Si.

isso, usaremos uma base mínima composta por um estado s ($|s\rangle$) e por três estados p ($|p_x\rangle$, $|p_y\rangle$ e $|p_z\rangle$) para cada átomo de Si. Esses estados formam um conjunto ortonormal. Esse conjunto juntamente com uma hamiltoniana *tight-binding* (H_{TB}) leva aos seguintes tipos de elementos de matriz, que foram nomeados como:

- $\varepsilon_s = \langle s^i | H_{TB} | s^i \rangle$ e $\varepsilon_p = \langle p_x^i | H_{TB} | p_x^i \rangle = \langle p_y^i | H_{TB} | p_y^i \rangle = \langle p_z^i | H_{TB} | p_z^i \rangle$. Esses são elementos de matriz devido a dois estados presentes em um mesmo átomo i .
- $ss\sigma = \langle s^i | H_{TB} | s^j \rangle$, $sp\sigma = \langle s^i | H_{TB} | p_z^j \rangle$, $pp\sigma = \langle p_z^i | H_{TB} | p_z^j \rangle$ e $pp\pi = \langle p_x^i | H_{TB} | p_x^j \rangle = \langle p_y^i | H_{TB} | p_y^j \rangle$. Esses são elementos de matriz interatômicos devido a estados presentes em átomos distintos i e j . O eixo z foi escolhido de tal forma a estar ao longo da ligação entre dois átomos quaisquer. Esses elementos de matriz estão mostrados de forma esquemática na Figura 1.1.

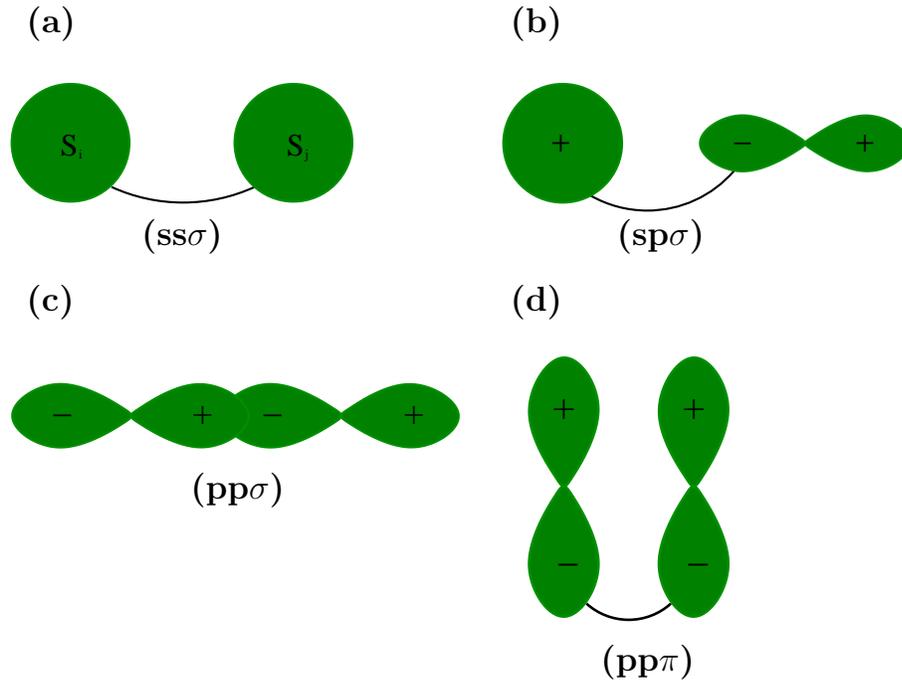


Figura 1.1: Representação esquemática dos quatro elementos de matriz interatômicos da matriz hamiltoniana.

Definida a base é necessário obter uma dependência dos elementos de matriz da hamiltoniana em relação à distância entre os átomos. Para isso, existem várias parametrizações propostas, onde os parâmetros são ajustados de modo a reproduzir ou resultados experimentais ou resultados *ab-initio*. Desse modo, pode-se introduzir uma descrição quântica

no método uma vez que os parâmetros podem ser ajustados a partir de cálculos fundamentados na mecânica quântica. Uma das primeiras formas funcionais surgiu nos meados da década de 50 com Slater e Koster [24]. Os autores propuseram a seguinte forma funcional para os elementos de matriz interatômicos, h_α , da matriz hamiltoniana:

$$h_\alpha(r_{ij}) = h_\alpha(r_0) \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^n, \quad (1.59)$$

onde r_0 é a distância entre primeiros vizinhos na rede do diamante cúbico, α é o índice para $ss\sigma$, $sp\sigma$, $pp\sigma$ ou $pp\pi$ e r_{ij} é a distância entre dois átomos; e o seguinte termo repulsivo: $E_{rep} = \sum_{i,j(j<i)} \phi(r_{ij})$, com $\phi(r_{ij}) = \phi(r_0) \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^m$, onde m e n são parâmetros ajustáveis.

Os funcionais acima com a parametrização de Harrison [24], descrevem razoavelmente bem a estrutura eletrônica de semicondutores tetraedricamente coordenados. No entanto, esses falham na obtenção da distância de equilíbrio para fases de *bulk* de Si de alta coordenação (rede fcc, por exemplo), quando aquela é comparada a resultados *ab-initio* [26].

A fim de melhorar a transferabilidade desses funcionais para fases de *bulk* de alta densidade, L. Goodwin e outros autores [24] os reescalaram e propuseram os seguintes funcionais:

$$h_\alpha(r) = h_\alpha(r_0) \left[\frac{r_0}{r} \right]^n \times \exp \left\{ n \left[- \left[\frac{r}{r_c} \right]^{n_c} + \left[\frac{r_0}{r_c} \right]^{n_c} \right] \right\} \quad e \quad (1.60)$$

$$\phi(r) = \phi(r_0) \left[\frac{r_0}{r} \right]^m \times \exp \left\{ m \left[- \left[\frac{r}{r_c} \right]^{n_c} + \left[\frac{r_0}{r_c} \right]^{n_c} \right] \right\}, \quad (1.61)$$

onde r_c controla o alcance das interações, enquanto n_c controla o decaimento das funções.

Os parâmetros desse modelo foram ajustados com base nas energias *ab-initio* de equilíbrio das redes fcc e diamante para o Si. Assim, agora há uma boa concordância entre os resultados *tight-binding* e os obtidos via cálculos *ab-initio* para várias fases de *bulk* de Si. No entanto, é impossível escolher um único raio de corte r_c que mantenha a condição de que todas as fases de *bulk* tenham somente interações de primeiros vizinhos. Vale lembrar que para a rede β -Sn foram usadas interações de segundos vizinhos. Para resolver esse problema, Kwon e colaboradores [25] propuseram as seguintes formas funcionais:

$$h_\alpha(r) = h_\alpha(r_0) \left[\frac{r_0}{r} \right]^n \times \exp \left\{ n \left[- \left[\frac{r}{r_{c\alpha}} \right]^{n_{c\alpha}} + \left[\frac{r_0}{r_{c\alpha}} \right]^{n_{c\alpha}} \right] \right\}, \quad (1.62)$$

$$E_{rep} = \sum_i f \left[\sum_j \phi(r_{ij}) \right], \quad (1.63)$$

onde $f(x) = C_1x + C_2x^2 + C_3x^3 + C_4x^4$ e

$$\phi(r) = \left[\frac{r_0}{r} \right]^m \times \exp \left\{ m \left[- \left[\frac{r}{d_c} \right]^{m_c} + \left[\frac{r_0}{d_c} \right]^{m_c} \right] \right\}. \quad (1.64)$$

Para cada conjunto $h_\alpha, n_{c\alpha}, r_{c\alpha}$ ajustam-se as energias das diferentes fases de *bulk* de Si com uma função não-linear, assim pode-se obter os valores de m, m_c, d_c e C_i . Já variações nos parâmetros $h_\alpha, n_{c\alpha}, r_{c\alpha}$ foram testados seguindo-se a “receita” discutida na referência [25].

Assim, as parametrizações acima fornecem resultados para a energia de ligação em função do comprimento de ligação para diferentes fases de *bulk* e para a energia de defeitos nativos em Si, em excelente concordância com cálculos *ab-initio* [25, 26]. Assim, tais parametrizações foram utilizadas na implementação da metodologia *tight-binding*.

Definida a base e a dependência dos elementos da matriz hamiltoniana em relação à distância entre os átomos, pode-se adotar o procedimento da seção 1.6 para a obtenção dos auto-valores da matriz hamiltoniana. No entanto, tal procedimento envolve diagonalização de matrizes e por isso esse método escala com o cubo do número de átomos.

A fim de reduzir o custo computacional, adotaremos um outro método que não envolve diagonalização de matrizes. Esse método é variacional, descrito com base na matriz densidade eletrônica e escala linearmente com o número de átomos do sistema. A seguir, descreveremos esse método.

Primeiramente, vamos “transformar” o problema de diagonalização da matriz hamiltoniana descrito na seção 1.6 em uma problema fundamentado na matriz densidade eletrônica. Para isso, consideremos um sistema formado pela repetição de uma super célula contendo N átomos e M orbitais-base por sítio. Dentro da aproximação de partícula independente, pode-se escrever o operador densidade como:

$$\hat{\rho} = \sum_n |\psi_n\rangle\langle\psi_n|, \quad (1.65)$$

onde n é o índice dos auto-estados ocupados $|\psi\rangle$ da hamiltoniana.

Utilizando-se de uma base $\{\phi_i\}$ para a expansão do estado de um elétron, temos:

$$\rho_{ij} = \langle\phi_i|\hat{\rho}|\phi_j\rangle = \langle\phi_i|\sum_n |\psi_n\rangle\langle\psi_n|\phi_j\rangle = \sum_n \langle\phi_i|\psi_n\rangle\langle\psi_n|\phi_j\rangle = \sum_n \psi_{n,i}^* \psi_{n,j}, \quad (1.66)$$

onde i e j percorrem todos os orbitais-base ϕ do sistema.

Assim, o número de elétrons (N_e) e a energia eletrônica total do sistema (E) são, respectivamente, dados por:

$$N_e = tr[\rho] = \sum_i \rho_{ii} \quad e \quad (1.67)$$

$$E = tr[\rho H] = \sum_{ij} \rho_{ij} H_{ji}. \quad (1.68)$$

Desde que ρ é um operador projeção sobre o espaço de estados ocupados, a seguinte relação (idempotente) é válida e deve ser obedecida:

$$\rho^2 = \rho. \quad (1.69)$$

Sabendo-se que a matriz densidade é local no espaço real, ou seja, $\rho_{ij} \rightarrow 0$ para $R_{ij} \rightarrow \infty$, onde R_{ij} é a distância entre os orbitais i e j , pode-se desenvolver um método baseado na seguinte aproximação: $\rho_{ij} \rightarrow 0$ para $R_{ij} > R_c$. Devido à simetria translacional do sistema, temos $\rho_{ij} = \rho_{i'j'}$, onde os índices i' e j' foram transladados por um vetor de rede comum. Assim, o índice i deve percorrer todos os NxM orbitais contidos na célula unitária; já o índice j , para uma dado i , deve percorrer todos os LxM orbitais dos L sítios contidos dentro de uma esfera de raio R_c e centrada em um dado sítio i . Logo, serão necessárias (NxM)x(LxM) operações, ou seja, o método escalonará com o número N de átomos.

A priori pode-se minimizar a equação (1.68) em relação aos elementos não-nulos de ρ_{ij} , com à restrição de manter o número de partículas fixo. Na prática é mais conveniente trabalhar com o potencial químico μ (nível de Fermi) fixo e minimizar o seguinte potencial:

$$\Omega = E - \mu N_e = tr[\rho(H - \mu)]. \quad (1.70)$$

Entretanto, para isso devemos considerar a condição, presente na equação (1.69), que impede que os auto-valores λ_ρ de ρ tendam a $+\infty$ ou $-\infty$. A restrição idempotente obriga que λ_ρ seja 1 ou 0 para estados ocupados ou desocupados, respectivamente. No entanto, não é possível incluir a relação idempotente diretamente. Além disso, calcular os auto-valores em um método ordem N não é desejável, já que esse cálculo envolve operações que escalam com N^3 .

A solução para tal problema é impor a restrição idempotente indiretamente. Para isso usaremos uma condição simplificada, ou seja, que os auto-valores λ_ρ fiquem no intervalo $[0, 1]$, e o procedimento de minimização levaria-os naturalmente a $\lambda_\rho \rightarrow 1$ para estados ocupados e $\lambda_\rho \rightarrow 0$ para estados desocupados. Para implementar essa condição, deve-se usar o seguinte artifício [27]: primeiramente consideremos que ρ é uma matriz densidade tentativa que é aproximadamente idempotente. Assim, $\tilde{\rho}$ definido como

$$\tilde{\rho} = 3\rho^2 - 2\rho^3 \quad (1.71)$$

será aproximadamente idempotente em uma ordem maior que a de ρ . A função acima está mostrada na Figura 1.2. Nota-se que uma matriz idempotente é invariante sob essa transformação. Além disso, uma matriz que é quase idempotente em primeira ordem ($\lambda_\rho = 1 + \delta$ ou δ , com $\delta \ll 1$) transformar-se-á em uma matriz que é aproximadamente idempotente em segunda ordem ($\lambda_{\tilde{\rho}} = 1 - O(\delta^2)$ ou $O(\delta^2)$), pois $f(\rho)$ é estacionário em 1 e 0. Por fim, vale ressaltar um fato importante: os auto-valores são restritos ao intervalo entre 0 e 1, uma vez que $f(\rho)$ tem concavidade para baixo em 1 e para cima em 0.

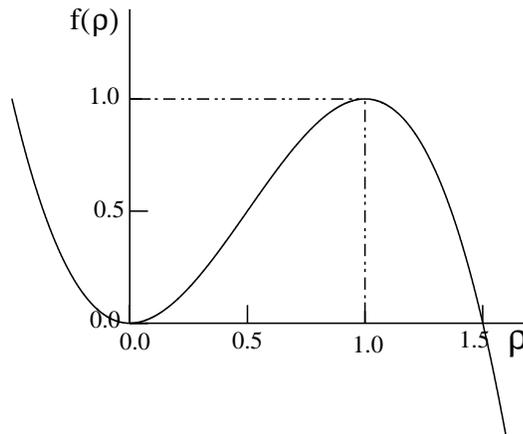


Figura 1.2: Gráfico da função $f(\rho) = 3\rho^2 - 2\rho^3$.

Assim, com as propriedades dessa transformação a seguinte aproximação pode ser feita: podemos considerar $\tilde{\rho}$ como a matriz densidade propriamente dita (com significado físico) e ρ como uma matriz densidade tentativa, onde seus elementos possuem os graus de liberdade necessários no método variacional. Assim, deve-se minimizar

$$\Omega = \text{tr}[\rho(H - \mu)] = \text{tr}[(3\rho^2 - 2\rho^3)(H - \mu)] \quad (1.72)$$

em relação a ρ , considerando-se $\rho_{ij} = 0$ para $R_{ij} > R_c$. Assim, a partir da matriz densidade que minimiza Ω , pode-se determinar as propriedades do sistema.

A minimização é realizada começando-se com uma densidade tentativa para ρ dada por $\rho_{ij} = \frac{1}{2}\delta_{ij}$, e assim pode-se calcular iterativamente o seguinte gradiente:

$$\frac{\delta\Omega}{\delta\rho} = 3(\rho H' + H' \rho) - 2(\rho^2 H' + \rho H' \rho + H' \rho^2), \quad (1.73)$$

onde $H' = H - \mu$.

As forças podem ser calculadas de acordo com a expressão de Hellmann-Feynman. Desde que a expressão para a força é obtida derivando-se Ω em relação a uma coordenada atômica R , temos:

$$\frac{d\Omega}{dR} = \frac{\partial\Omega}{\partial\rho} \frac{d\rho}{dR} + \frac{\partial\Omega}{\partial H} \frac{dH}{dR} \quad (1.74)$$

Uma vez que o primeiro termo desaparece na solução variacional, tem-se:

$$\frac{d\Omega}{dR} = \text{tr} \left[\tilde{\rho} \frac{dH}{dR} \right]. \quad (1.75)$$

Localização de Defeitos Intrínsecos em Super-Redes de $\text{CaF}_2\text{-BaF}_2$

2.1 Introdução

A física de hetero-estruturas é usualmente associada àquela de poços quânticos semicondutores e super-redes semicondutoras. Nessas estruturas, a composição do material é modulada ao longo da direção de crescimento. Como consequência, a estrutura eletrônica também é modulada, levando a propriedades eletrônicas e de transporte distintas daquelas dos materiais dos *bulks*. Recentemente, Sata *et al* [28] demonstraram que um conceito muito similar pode ser aplicado a super-redes compostas por materiais iônicos. Nesse experimento, camadas múltiplas de CaF_2 e BaF_2 , com largura de camada variando entre 2 e 500 nm, foram produzidas e suas propriedades de condução iônica foram caracterizadas. Dois importantes desvios em relação às propriedades do *bulk* foram observados. Primeiro, a condutividade iônica das super-redes paralela às interfaces é muito maior que aquela dos compostos dos sólidos isolados, para largura de camada variando entre 15 e 50 nm, como pode ser visto na Figura 2.1; segundo, a energia de ativação a altas temperaturas para a condução iônica nas super-redes é quase idêntica à energia de migração de átomos de flúor intersticiais em CaF_2 e diferente daquela em BaF_2 . Esses resultados foram interpretados [28, 29] como sendo resultantes da transferência de átomos de flúor intersticiais carregados negativamente, F_i^- , das camadas de BaF_2 para as de CaF_2 . Esses resultados mostram que um canal iônico de espessura nanométrica pode ser desenvolvido.

As propriedades de transporte iônico em super-redes de $\text{CaF}_2\text{-BaF}_2$ serão determinadas pelo perfil de energia dos íons móveis ao longo da direção perpendicular às interfaces, z [29]. Esse perfil não é homogêneo, pois a estabilidade energética dos íons móveis será função da posição ao longo de z . Neste trabalho, nós investigamos, por meio de cálculos por primeiros princípios, a estabilidade energética de átomos de flúor intersticiais carregados negativamente, F_i^- , e de vacâncias de átomos de flúor carregadas positivamente, V_{F}^+ , em super-redes de $\text{CaF}_2\text{-BaF}_2$.

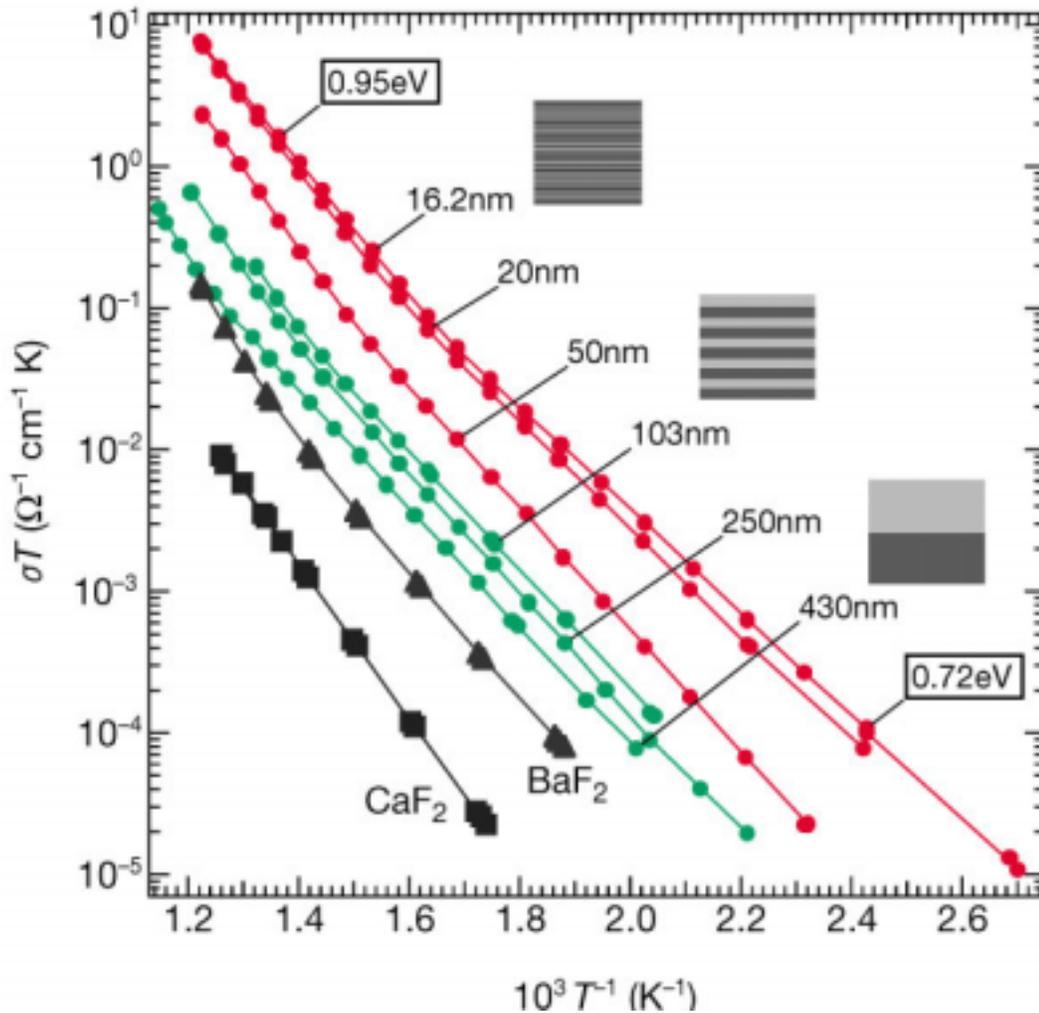


Figura 2.1: Condutividade iônica (σ) paralela à interface das super-redes de CaF_2 - BaF_2 com períodos variando entre 16 e 430 nm e de compostos puros de CaF_2 e de BaF_2 em função do inverso da temperatura (T). As energias de ativação para a condução iônica a altas e baixas temperaturas estão indicadas na figura, sendo 0,95 eV e 0,72 eV, respectivamente. Essa figura foi extraída da referência [28].

2.2 Metodologia

Para investigarmos os defeitos mencionados anteriormente, realizamos cálculos por primeiros princípios, utilizando-se da metodologia descrita no capítulo anterior, ou seja, teoria do funcional da densidade [4], pseudo-potenciais suaves e de norma conservada de Troullier-Martins [12], na forma fatorada de Kleinman-Bylander [15], e funções de onda de um elétron expressas como combinação linear de pseudo-orbitais atômicos numéricos de alcance finito [17]. Além disso, utilizamos os seguintes parâmetros em nossos cálculos: aproximação da densidade local (LDA) [8] para o funcional de *exchange*-correlação, conjunto de bases “DZ”, energia de corte de 120 Ry para a expansão no espaço real da densidade de carga e 2 pontos-k para representar a zona de Brillouin. A relaxação da geometria atômica é

obtida através do cálculo de forças sobre os núcleos. Assim, todas as geometrias foram otimizadas considerando-se que as forças remanescentes sejam menores que $0,03 \text{ eV}/\text{\AA}$. A aproximação de super célula foi usada com 72 e 144 átomos para representar as super-redes de CaF_2 - BaF_2 com períodos de 20 e 40 \AA , respectivamente.

2.3 Resultados

Inicialmente, vamos rever alguns resultados, presentes em minha dissertação de mestrado [30], para a energética de defeitos nativos em *bulks* de CaF_2 e BaF_2 . Para investigarmos isso, nós calculamos as energias de formação de (F_i) , (V_F) e par anti-Frenkel (V_F+F_i) em função dos potenciais químicos das espécies atômicas: μ_F , μ_{Ca} e μ_{Ba} para um dado potencial químico eletrônico μ_e . Por exemplo, para um defeito em CaF_2 no estado de carga q , a energia de formação do defeito, $E_f(q)$, pode ser escrita como:

$$E_f(q) = E_T(q) - n_{\text{Ca}}\mu_{\text{Ca}} - n_{\text{F}}\mu_{\text{F}} + q(\mu_e + \varepsilon_v), \quad (2.1)$$

onde $E_T(q)$ é a energia total da super célula contendo o defeito, n_{Ca} (n_{F}) é o número de átomos de Ca (F) na super célula e μ_e é medido em relação à energia do topo da faixa de valência, ε_v . Para a condição rica em Ca (Ba), μ_{Ca} (μ_{Ba}) é obtido através do *bulk* de Ca (Ba), enquanto μ_{F} é obtido através do *bulk* de CaF_2 (BaF_2), considerando-se $\mu_{\text{Ca}} + 2\mu_{\text{F}} = \mu_{\text{CaF}_2}$ ($\mu_{\text{Ba}} + 2\mu_{\text{F}} = \mu_{\text{BaF}_2}$). Já μ_{F} para a condição rica em F é calculado usando-se a molécula de F_2 como referência. Em todos os casos, os potenciais químicos atômicos referem-se aos componentes neutros.

Assim, usando-se a equação (2.1) para um intervalo de μ_e entre o topo da faixa de valência e o fundo da faixa de condução, calculamos as energias de formação desses defeitos. Os resultados estão mostrados na Figura 2.2. Nessa figura, observamos que V_F no estado de carga +1 é o defeito predominante na condição rica em cálcio ou bário, enquanto na condição rica em flúor o defeito predominante é o F intersticial no estado de carga -1. Dessa forma, em super-redes de CaF_2 - BaF_2 somente esses dois defeitos serão considerados*.

Estabelecidos os defeitos mais importantes para o estudo da condutividade iônica em super-redes de CaF_2 - BaF_2 , o problema agora é construir a interface CaF_2 - BaF_2 e investigar sua influência sobre esses defeitos. Para isso, propomos um modelo de estrutura para a super-rede que será descrito a seguir.

*Aqui terminam os resultados obtidos durante o meu mestrado.

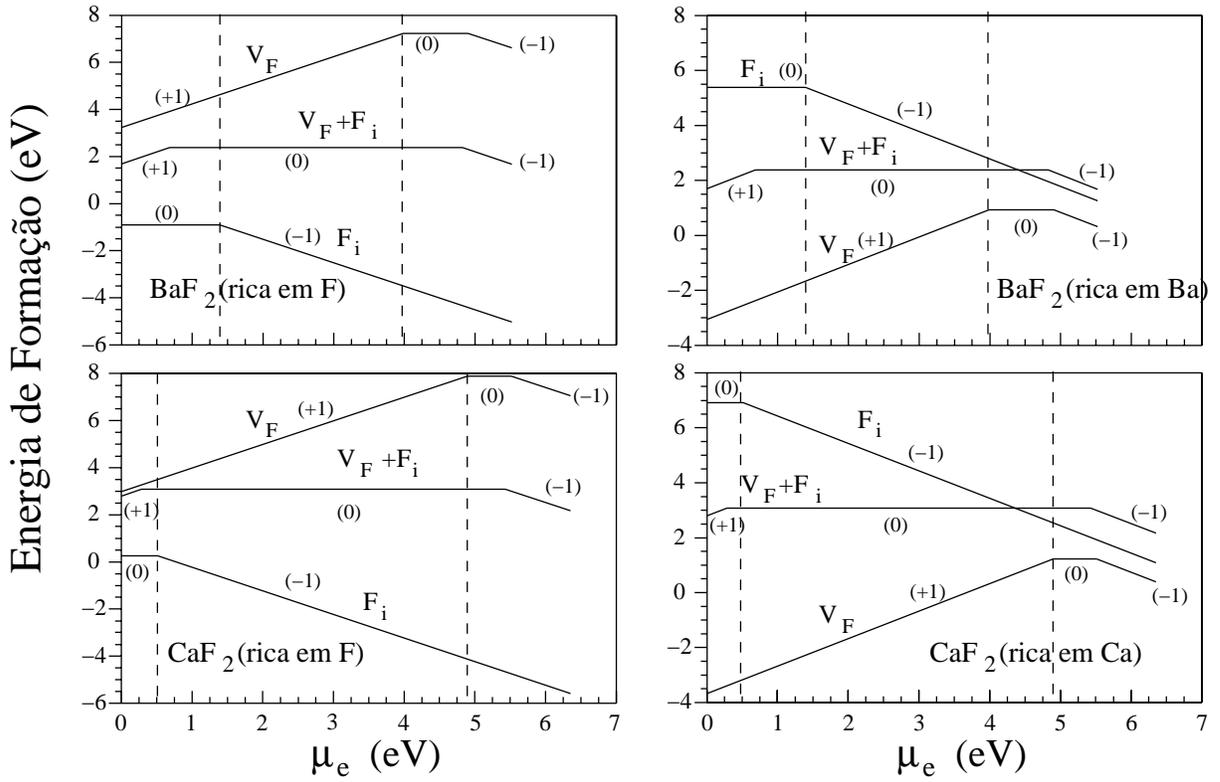


Figura 2.2: Energias de formação de defeitos nativos, em função do nível de Fermi, μ_e , nos compostos de CaF_2 e BaF_2 . Os números entre parênteses indicam o estado de carga do defeito. As linhas verticais tracejadas indicam o intervalo de μ_e compatível com os estados de carga de F_i^- e V_F^+ , que são os mais prováveis de ocorrerem.

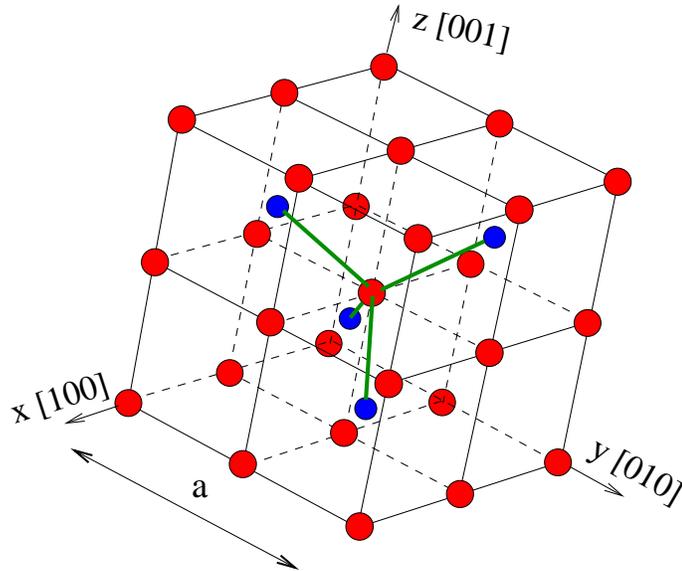


Figura 2.3: Estrutura cristalina dos fluoretos: CaF_2 ou BaF_2 , onde \mathbf{a} é o parâmetro de rede da célula unitária convencional. Os círculos em vermelho representam átomos de flúor, enquanto os círculos em azul representam os cátions (Ca ou Ba). A partir de camadas de CaF_2 e BaF_2 perpendiculares à direção $[111]$ pode-se construir uma super-rede de $\text{CaF}_2\text{-BaF}_2$ ao longo dessa direção.

Considere a estrutura cristalina dos *bulks* de CaF_2 e BaF_2 mostrada na Figura 2.3. A partir dessa estrutura cristalina pode-se obter mono-camadas de CaF_2 e BaF_2 perpendiculares à direção $[111]$. Nota-se que são necessárias 3 mono-camadas de CaF_2 ou de BaF_2 não-equivalentes para representar essa mesma estrutura cristalina na direção $[111]$. Assim, empilhando-se $3n$ ($n=1, 2, 3, \dots$) mono-camadas de CaF_2 com $3n$ mono-camadas de BaF_2 alternadamente ao longo da direção $[111]$, obtém-se uma super-rede com um determinado período. Escolheu-se essa direção, uma vez que essa permite um melhor ajuste entre as estruturas dos dois materiais, CaF_2 e BaF_2 , além dessa corresponder à direção de crescimento da hetero-estrutura obtida experimentalmente [28]. Nesse trabalho, estudamos duas super-redes de CaF_2 – BaF_2 com períodos de 20 e 40 Å, que foram nomeadas por $(\text{CaF}_2)_3(\text{BaF}_2)_3$ e $(\text{CaF}_2)_6(\text{BaF}_2)_6$. A primeira é formada por 3 mono-camadas de CaF_2 alternadas com 3 mono-camadas de BaF_2 , enquanto a segunda é formada por 6 mono-camadas de CaF_2 alternadas com 6 mono-camadas de BaF_2 empilhadas ao longo da direção $[111]$. Na Figura 2.4, mostramos a estrutura otimizada da segunda super-rede.

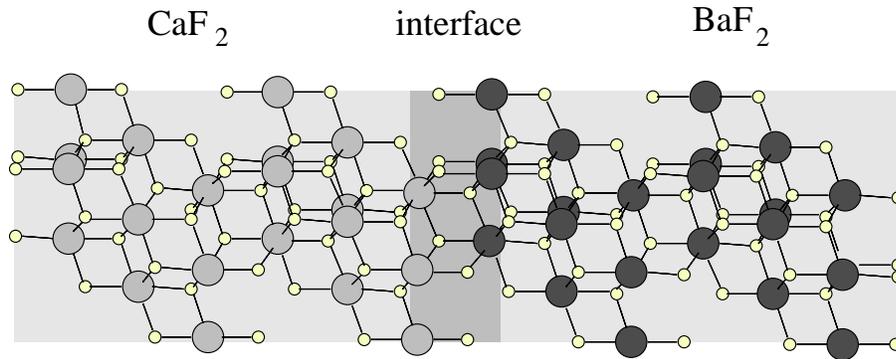


Figura 2.4: Estrutura otimizada da super-rede $(\text{CaF}_2)_6(\text{BaF}_2)_6$, onde os círculos em branco representam os átomos de flúor e os círculos em cinza (preto) representam os átomos de Ca (Ba).

Após a otimização das geometrias dessas super-redes, verificamos que, em ambas, as camadas de CaF_2 (BaF_2) estão estendidas (comprimidas) por $\approx 9\%$ ($\approx 4\%$), ao longo da direção $[111]$, comparadas com a das correspondentes fases de *bulk*. Similarmente, em ambas, o comprimento das ligações Ca–F ao longo da direção $[111]$ ($d_{\text{Ca-F}}^{[111]} = 2,53 \pm 0,05$ Å) estão estendidas, enquanto o comprimento das ligações Ba–F ($d_{\text{Ba-F}}^{[111]} = 2,57 \pm 0,04$ Å) estão comprimidas, comparadas com a das fases de *bulk*.

Agora, investigaremos a estabilidade energética de F_i^- e V_F^+ nas super-redes $(\text{CaF}_2)_3(\text{BaF}_2)_3$ e $(\text{CaF}_2)_6(\text{BaF}_2)_6$. Para isso, calculamos a energia de formação desses defeitos em várias posições ao longo da direção z da super-rede. A separação entre os defeitos e suas

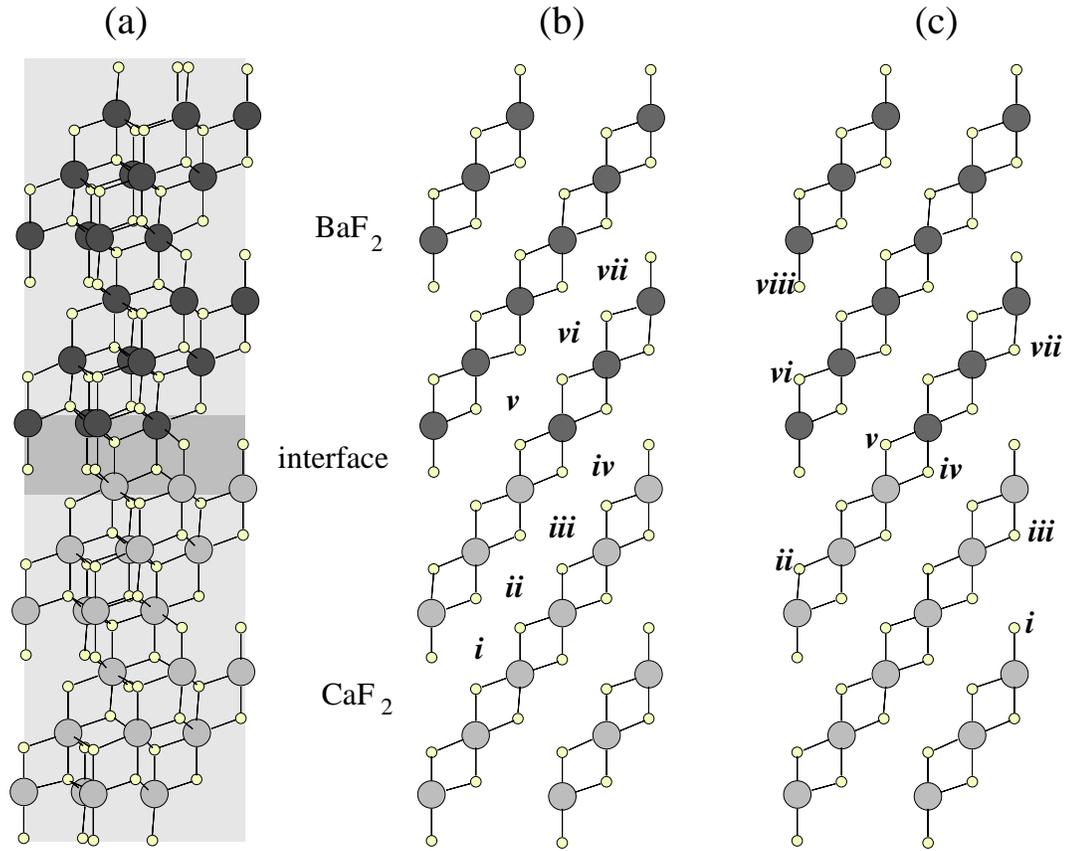


Figura 2.5: (a) Estrutura da super-rede $(\text{CaF}_2)_6(\text{BaF}_2)_6$, ao longo da direção $[111]$; (b) vista lateral da super-rede com os sítios intersticiais $(i)-(vii)$; (c) vista lateral da super-rede com as posições $(i)-(viii)$ da vacância de F.

respectivas imagens no plano paralelo à interface é de $\sim 8,4 \text{ \AA}$. Essa pequena separação entre as cargas e suas imagens nos obrigaria a calcular a energia de Madelung (proveniente da interação iônica entre as cargas do defeito e de sua imagem) e retirá-la da energia total. Entretanto, como estamos interessados em valores de diferenças de energias totais e a separação entre os defeitos é praticamente a mesma, o cálculo da energia de Madelung torna-se desnecessário. Isso ainda pode levar a pequenos erros devido a diferentes meios dielétricos (CaF_2 , BaF_2 ou interface) presentes na super-rede, mais uma vez isso é irrelevante, já que as diferenças de energia relevantes para o problema, da ordem de 1 eV, são muito maiores que esses erros. Nessa tese, iremos discutir somente os resultados para a super-rede $(\text{CaF}_2)_6(\text{BaF}_2)_6$, uma vez que resultados qualitativamente similares foram obtidos para a super-rede $(\text{CaF}_2)_3(\text{BaF}_2)_3$.

Na Figura 2.5 (b), mostramos os sítios ao longo da super-rede $(\text{CaF}_2)_6(\text{BaF}_2)_6$, onde incluímos um átomo de F carregado negativamente. Após a otimização da geometria deste sistema (super-rede + F_i^-), obtivemos as energias de formação do F_i^- em função da posição dos sítios intersticiais $(i)-(vii)$. As energias calculadas estão mostradas na

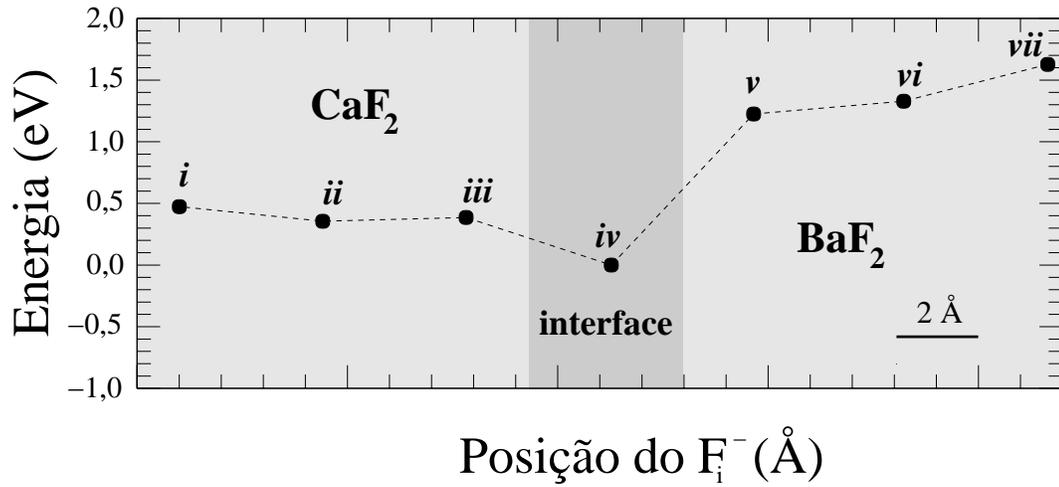


Figura 2.6: Energias totais da super-rede $(CaF_2)_6(BaF_2)_6$ com um F_i^- localizado em diferentes posições intersticiais (i-vii), mostradas na Figura 2.5 (b), ao longo da direção [111]. As energias totais são relativas àquela do F^- localizado na interface (posição iv).

Figura 2.6. Pode-se observar que o sítio mais estável energeticamente para a formação de F_i^- na super-rede está na interface CaF_2/BaF_2 [sítio (iv)], enquanto que o F_i^- imerso nas camadas de BaF_2 [sítio (vii)], representa a configuração mais desfavorável energeticamente (por $\approx 1,6$ eV) quando comparado ao sítio (iv).

Na Figura 2.7, mostramos a geometria atômica de equilíbrio, nos sítios (i), (iv) e (vii), antes e após a inclusão do F_i^- na super-rede $(CaF_2)_6(BaF_2)_6$. No sítio (i), os átomos de Ca mais próximos ao interstício se movem em direção a esse por $\approx 0,25$ Å em relação às suas posições na super-rede não-relaxada, Figuras 2.7(a) e 2.7(b), respectivamente. Enquanto os átomos de F, mais próximos ao interstício e ligados ao Ca, movem no sentido de comprimir as ligações Ca-F por $\approx 0,10$ Å. De forma similar, no sítio (vii), Figuras 2.7 (e) e 2.7 (f), os átomos de Ba se movem em direção ao F_i^- por ($\approx 0,07$ Å), e as ligações Ba-F são comprimidas ao longo da direção [111]. O mesmo padrão de relaxação atômica foi verificado para F_i^- no sítio (iv), Figuras 2.7(c) e 2.7(d), ou seja, os cátions se movem em direção ao F_i^- , enquanto os átomos de F movem no sentido de comprimir as ligações Ca-F (2,43 Å) e Ba-F (2,51 Å) ao longo da direção [111].

Nós também realizamos cálculos para uma V_F^+ localizada nas posições (i)-(viii) da super-rede, que estão mostradas na Figura 2.5 (c). As energias totais calculadas estão mostradas na Figura 2.8. Nessa figura, observamos que V_F^+ é energeticamente mais estável nas camadas de CaF_2 [sítio (i)] do que nas camadas de BaF_2 [sítio (viii)] por $\approx 1,5$ eV. Dessa forma, para super-redes com camadas tensionadas (livres de discordâncias), nós esperamos que os defeitos F_i^- e V_F^+ sejam mais estáveis nas camadas de CaF_2 (ou na interface) do que nas camadas de BaF_2 , e uma separação de carga espacial não deve ocorrer.

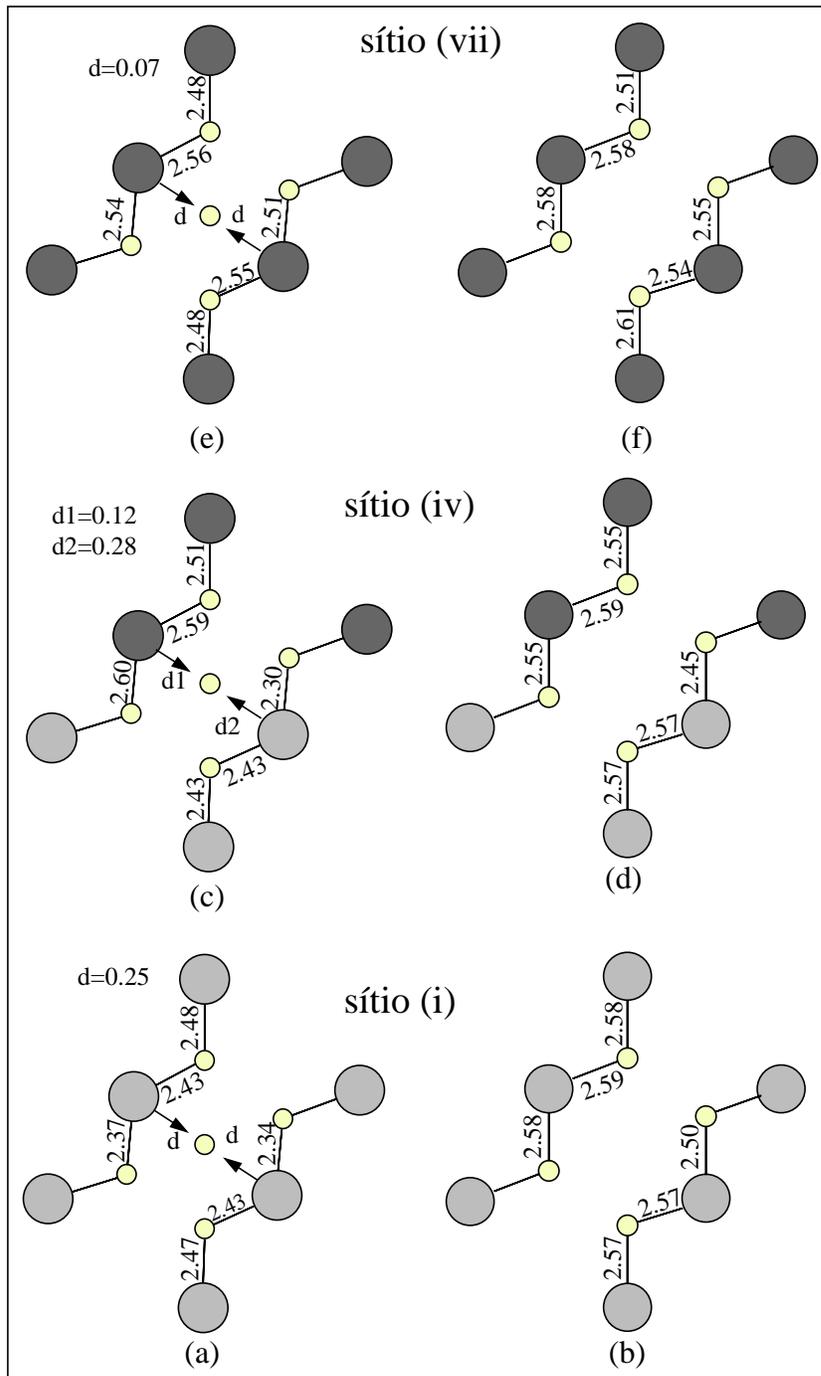


Figura 2.7: Detalhes da geometria próxima ao F_i^- nos sítios (i), (iv) e (vii). A unidade utilizada para as distâncias foi o Å.

Vamos agora investigar os possíveis mecanismos físicos para o perfil de energia potencial, visto na Figura 2.6, para os defeitos de F_i^- na super-rede $(CaF_2)_6(BaF_2)_6$. A fim de simplificar a discussão, consideremos a diferença de energia ΔE_{int} entre as posições nas camadas de BaF_2 e nas camadas de CaF_2 que estejam mais distantes da interface, ou seja, posições (vii) e (i) na Figura 2.5 (b), respectivamente. Essa diferença de energia é $\Delta E_{int}=1,2$ eV. Nós consideraremos ΔE_{int} como uma soma de três contribuições, $\Delta E_{int} =$

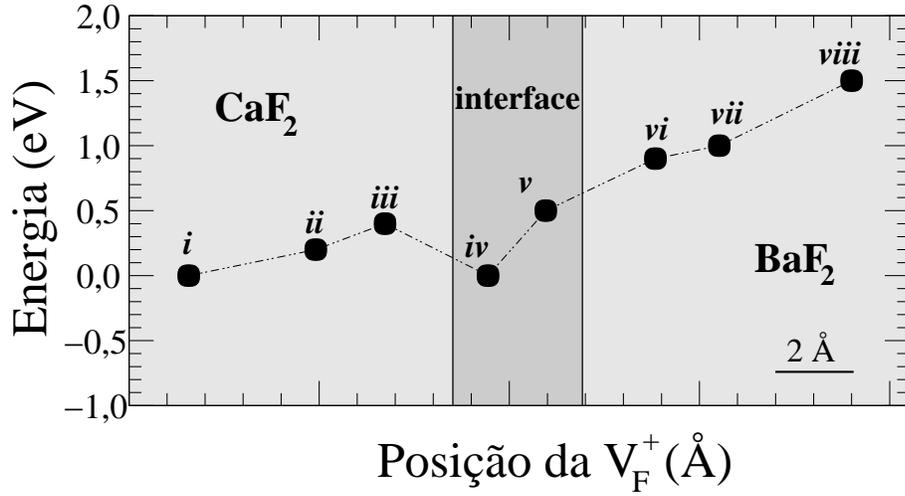


Figura 2.8: Energias totais da super-rede $(CaF_2)_6(BaF_2)_6$ com uma V_F^+ localizada em diferentes posições (i-viii), mostradas na Figura 2.5 (c), ao longo da direção [111]. As energias totais são relativas àquela da super-rede com uma V_F^+ presente na posição (i).

$\Delta E_{bulk} + \Delta E_{strain} + q\Delta E_v$, que serão descritas a seguir.

1. A primeira contribuição, ΔE_{bulk} , é a diferença entre as energias de formação dos defeitos F_i^- , para um dado μ_e , nos *bulks* de CaF_2 e BaF_2 . Pela Figura 2.2, na condição rica em flúor e considerando μ_e na região onde os defeitos F_i^- em BaF_2 e em CaF_2 coexistam, obtemos $\Delta E_{bulk} = -0,3$ eV, ou seja, essa contribuição é oposta a ΔE_{int} .
2. A segunda contribuição para ΔE_{int} , ΔE_{strain} , é a variação em ΔE_{bulk} devido a deformações nos *bulks* de CaF_2 e BaF_2 compatíveis com a geometria da super-rede. Os *bulks* “deformados” de CaF_2 e BaF_2 foram construídos considerando-se as seguintes restrições: (a) o parâmetro de rede no plano (111), paralelo à interface CaF_2/BaF_2 , é igual ao parâmetro de rede da super-rede (5,91 Å), e (b) as distâncias interplanares, ao longo da direção [111], são iguais àquelas obtidas da super-rede relaxada, 3,37 Å e 3,44 Å, para as camadas deformadas de CaF_2 e BaF_2 , respectivamente. As energias de formação para F_i^- , nessas camadas, representam a energia de formação desse defeito presente em regiões distantes da interface CaF_2/BaF_2 . Nós obtivemos, usando os *bulks* deformados, $\Delta E_{strain}=0,4$ eV. Isso indica que a contribuição devido à deformação é relevante para a determinação de ΔE_{int} .
3. A terceira contribuição para ΔE_{int} , $q\Delta E_v$, é uma contribuição devido ao último termo da equação (2.1), $q\varepsilon_v$. Esse termo torna a energia de formação de defeitos carregados sensível a variações do topo da faixa de valência próxima à interface. Para obter $q\Delta E_v$, primeiramente escolhemos os átomos de flúor nas camadas de CaF_2 e

nas camadas de BaF_2 , que estão mais distantes da interface. Então, calculamos a densidade de estados projetada, mostradas na Figura 2.9, em cada um desses átomos para um intervalo de energia correspondente à faixa dos elétrons p . Finalmente, calculamos a diferença entre o menor (maior) valor de energia das faixas da densidade de estados projetada sobre os átomos de flúor nas camadas de BaF_2 [-2,28 eV (-4.48 eV)] e o menor (maior) valor de energia das faixas da densidade de estados projetada sobre os átomos de flúor nas camadas de CaF_2 [-2,75 eV (-5,11eV)]. Assim, a média do desvio da energia entre a densidade de estados projetada sobre os átomos de flúor nas camadas de BaF_2 e a densidade de estados projetada sobre os átomos de flúor nas camadas de CaF_2 resulta em $q\Delta E_v=0,6$ eV. Isso é consistente com estimativas experimentais para ΔE_v em interfaces de $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ [31]. Portanto, $q\Delta E_v$ é a maior contribuição para ΔE_{int} , mas os outros dois termos, $E_{bulk} + \Delta E_{strain}$, são necessários para uma determinação quantitativa de ΔE_{int} .

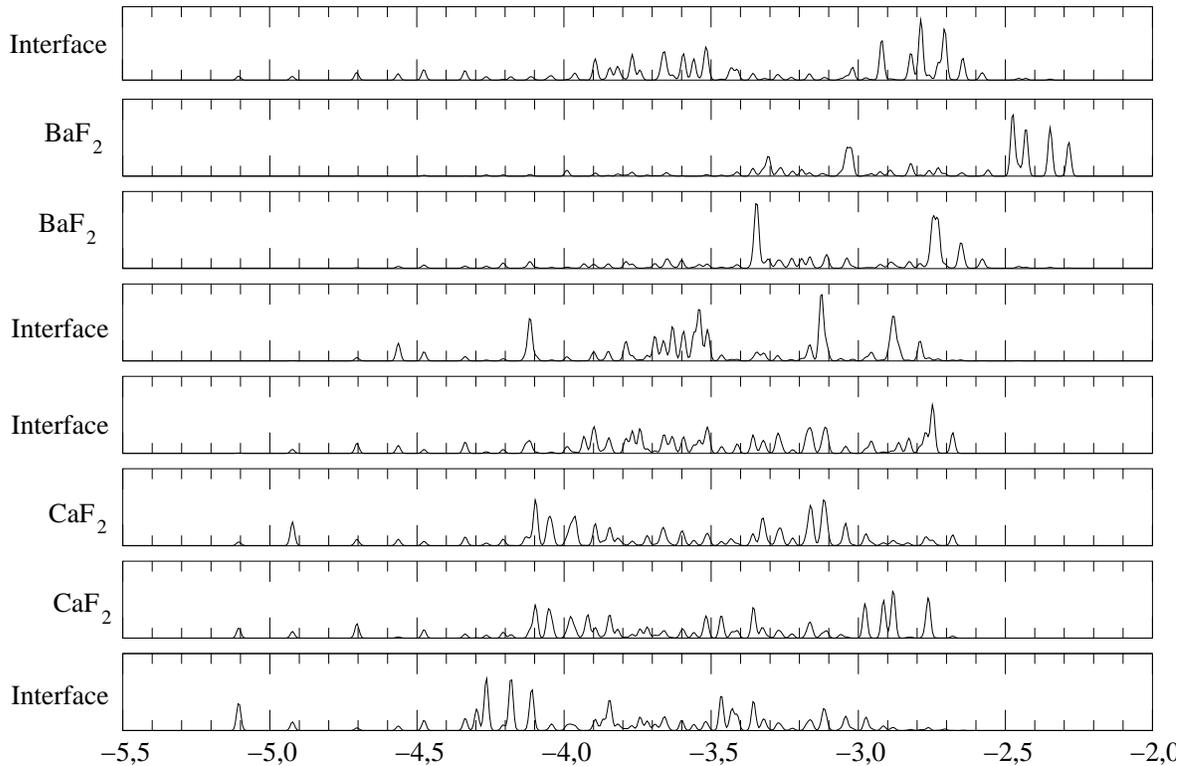


Figura 2.9: Densidade de estados projetada sobre átomos de F presentes nas camadas de CaF_2 , BaF_2 e na interface da super-rede. O intervalo de energia (em eV) considerado corresponde à faixa de valência dos elétrons p . O nível de Fermi está na origem do sistema.

Os resultados acima indicam que o relaxamento da tensão na região da interface das super-redes, que é experimentalmente observado [28], deve modificar a estabilidade energética dos defeitos F_i^- e V_F^+ nas camadas de BaF_2 e nas de CaF_2 . Para investigar esse efeito, nós calculamos a energia de formação de pares isolados de defeitos F_i^- e V_F^+ em regiões livres de tensão, ou seja, em *bulks* de BaF_2 e de CaF_2 , levando-se em conta a descontinuidade da faixa de valência entre BaF_2 e CaF_2 . Dessa forma, consideramos quatro possibilidades distintas:

(a) F_i^- em CaF_2 e V_F^+ em BaF_2 . A energia de formação, nesse caso, corresponde à soma das energias de formação de F_i^- em CaF_2 e V_F^+ em BaF_2 menos 0,6 eV (descontinuidade da faixa de valência).

(b) F_i^- em BaF_2 e V_F^+ in CaF_2 . A energia de formação, nesse caso, corresponde à soma das energias de formação de F_i^- em BaF_2 e V_F^+ em CaF_2 mais 0,6 eV (descontinuidade da faixa de valência).

(c) Ambos defeitos em BaF_2 . A energia de formação, nesse caso, corresponde à soma das energias de formação de F_i^- e V_F^+ em BaF_2 .

(d) Ambos defeitos em CaF_2 . A energia de formação, nesse caso, corresponde à soma das energias de formação de F_i^- e V_F^+ em CaF_2 .

As energias de formação calculadas dos pares isolados nas possibilidades (a), (b), (c), e (d) são 3,2 eV, 4,3 eV, 3,7 eV, e 3,8 eV, respectivamente. Portanto, a possibilidade (a) é a que requer menos energia para ser formada. Isso indica que em super-redes livres de tensão haverá uma transferência de cargas entre as camadas, com F_i^- nas camadas de CaF_2 e V_F^+ nas camadas de BaF_2 . Isso é consistente com as energias de ativação experimentalmente observadas em super-redes [28], ou seja, a energia de ativação a altas temperaturas para a condução iônica em super-redes (0,95 eV) é quase idêntica à energia de migração de interstícios de flúor em CaF_2 (0,92 eV [32]) e diferente daquela em BaF_2 (0,83 eV [33]), e a energia de ativação a baixas temperaturas é de 0,72 eV, que está de acordo com a energia de migração de vacâncias de flúor em BaF_2 (0,75 eV [33]).

Estruturas de Nanofios de Si e de Ge Não-Passivados

3.1 Introdução

Atualmente, nanofios semicondutores com diâmetros de poucos nanômetros podem ser crescidos por métodos de vapor-líquido-sólido [34, 35], de solução [36], ou assistidos por óxidos [37]. Esses nanofios usualmente possuem um caroço cristalino rodeado por uma camada externa oxidada. Dessa forma, a remoção dessa camada oxidada por tratamento com ácido pode levar a nanofios de silício passivados por hidrogênio tão finos quanto um nanômetro [37]. Nanofios de silício não-passivados com diâmetros de poucos nanômetros também podem ser crescidos através da deposição de vapor de silício em grafite [38]. A forma alongada de aglomerados de Si com até ~ 27 átomos [39] e aglomerados de Ge com até ~ 40 átomos [40], determinadas por medidas de mobilidade, indicam que mesmo estruturas não-passivadas mais finas, com diâmetros menores que 1 nm, podem ser produzidas. Até o momento, não está claro o menor limite possível para o diâmetro de nanofios semicondutores. No caso de nanotubos de carbono, o limite atual é de 0,4 nm para tubos produzidos por métodos de molde zeolítico [41] e 0,3 nm para nanotubos de multi-camadas com um caroço interno [42].

O crescimento dessas estruturas de pequenos diâmetros levanta a questão do limite de uma descrição de ligações em termos de ligações tipo-*bulk*, sendo que para diâmetros suficientemente pequenos a predominância de átomos de superfície sobre átomos internos (tipo-*bulk*) eventualmente levará a ligações (e estruturas) distintas das do *bulk*. No presente trabalho, nós usamos cálculos por primeiros princípios e cálculos *tight-binding* para investigarmos várias estruturas periódicas de nanofios não-passivados de silício e de germânio de comprimento infinito e com diâmetros variando entre 0,5 e 5,0 nm. As estruturas de nanofios consideradas foram baseadas na estrutura do diamante cúbico, em estruturas do tipo fullereno e em estruturas de alta densidade das seguintes fases de *bulk*: β -tin, cúbica simples e hexagonal simples.

3.2 Metodologia

Nossos cálculos foram baseados nas metodologias descritas no capítulo 1, escolhendo-se para o método por primeiros princípios: a aproximação GGA para o funcional energia de *exchange*-correlação, na forma de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [9]; uma base *double-zeta* com orbitais de polarização para todos os átomos e com um acréscimo de energia devido ao confinamento do orbital de 0,01 Ry; e uma energia de corte de 400 (300) Ry para a expansão da densidade de carga no espaço real para as fases de *bulk* e nanofios de Si (Ge). Utilizou-se de 1000 a 7000 pontos-k para a representação da zona de Brillouin para os cálculos das fases de *bulk* de Si e de Ge, e de 3 a 5 pontos-k (ao longo do eixo do nanofio) para nanofios de Si e de Ge. Todas as geometrias foram otimizadas até que as forças remanescentes fossem menores que 0,04 eV/Å. Assim, as diferenças de energias totais foram convergidas dentro de 10 meV/átomo em relação aos parâmetros do cálculo. Nós também utilizamos de uma metodologia *tight-binding* na formulação de matrix densidade, descrita na última seção do capítulo 1, para a investigação de nanofios de Si com diâmetros maiores que 2 nm. Para isso, utilizamos um raio de corte (R_c) para a matriz densidade de 9,6 Å. Por fim, o tamanho da super-célula, usada nos cálculos de nanofios (na direção perpendicular ao eixo do nanofio), variou entre 15 e 60 Å e o espaço vazio entre imagens adjacentes foi, no mínimo, de 10 Å.

3.3 Resultados

Nesse trabalho, nós consideramos várias estruturas de nanofios que são derivadas de estruturas cristalinas. A pressão e temperatura nulas, a estrutura de menor energia por átomo é a estrutura do diamante cúbico, para Si e Ge. Dessa forma, em nossos cálculos usaremos essa estrutura como referência.

Como um primeiro teste da metodologia *ab-initio* que empregamos, nós calculamos as energias totais por átomo (E_{tot}), a pressão e temperatura nulas, para as seguintes fases de *bulk*: diamante cúbico (cd), diamante hexagonal (hd), β -Sn (β -tin), hexagonal simples (sh), cúbica simples (sc), cúbica de corpo centrado (bcc), hexagonal compacta (hcp) e cúbica de face centrada (fcc). Na Tabela 3.1, nós mostramos as energias totais calculadas por átomo de cada estrutura, $\Delta E_{tot} = E_{tot} - E_{tot}^{cd}$, relativa à energia total da fase cd, E_{tot}^{cd} . Nós observamos que ΔE_{tot} está dentro de 0,20-0,40 eV/átomo para as fases sc, sh e β -tin, que são as mais relevantes no presente trabalho, para Si e Ge. Nossos resultados de ΔE_{tot} para as fases sc, sh e β -tin do Si, e para a fase β -tin do Ge estão em boa concordância

Tabela 3.1: Energias totais por átomo (ΔE_{tot}), em eV/átomo, de algumas fases de *bulk* de Si e de Ge, relativas à energia total por átomo da fase do diamante cúbico. PBE [9] e PW91 [46] referem-se ao funcional de energia de *exchange*-correlação utilizado nos respectivos cálculos.

		hd	β -tin	sh	sc	bcc	hcp	fcc
Si	PBE (nosso)	0,01	0,31	0,33	0,36	0,52	0,52	0,55
	PBE [45]		0,30					
	PW91 [43]		0,33	0,35	0,37		0,44	
	PW91 [45]		0,35					
	PW91 [44]		0,34					
Ge	PBE (nosso)	0,02	0,23	0,24	0,23	0,30	0,29	0,29
	PW91 [44]		0,25					

com recentes cálculos GGA [43, 44, 45], conforme pode ser visto na Tabela 3.1. Note que diferentes tipos de funcionais para a energia de *exchange*-correlação (PBE da referência [9], e PW91 da referência [46]) podem levar a diferenças em energias de formação da ordem de 0,05 eV, como demonstrado pelos resultados da referência [45].

Como um teste adicional de confiabilidade em nossos cálculos *ab-initio*, nós consideramos a transição estrutural da fase diamante para a β -tin, que ocorre para Si e para Ge sobre pressão. Para isso, calculamos a pressão de transição (p_{tr}) entre essas duas fases de *bulk*, usando a relação de entalpia ao invés da energia livre de Gibbs, pois não estamos considerando efeitos de temperatura em nossos cálculos. Assim, a relação de entalpia (H) pode ser escrita como:

$$H = E + pV, \quad (3.1)$$

onde E é a energia total por átomo da célula unitária e V é o volume de equilíbrio da célula unitária por átomo na pressão P . Para vários valores fixos de pressões P , obtivemos V e E , e calculamos a entalpia H para cada valor de pressão P . Assim, fizemos um ajuste de curva e obtivemos H em função da pressão para as fases de *bulk* cd e β -tin, e por definição, a pressão de transição das fases de *bulk* cd– β -tin é a pressão para a qual $H_{cd}=H_{\beta-tin}$. As pressões calculadas para a transição das fases cd– β -tin em Si e em Ge estão mostradas na Tabela 3.2. Essa tabela mostra que a pressão de transição calculada está em boa concordância com estimativas experimentais [47, 48] e com recentes cálculos GGA [44, 48]. Por outro lado, alguns autores [44, 48] observaram que a aproximação LDA subestima a pressão de transição para as fases de *bulk* cd– β -tin de Si e de Ge, quando essa é comparada a resultados experimentais. Assim, usaremos a aproximação GGA em todos os nossos cálculos *ab-initio* de energias totais.

Nós agora discutiremos a estrutura e a energética de várias geometrias estáveis de nanofios

Tabela 3.2: Comparação entre os nossos resultados para a pressão de transição (p_{tr}) para as fases de *bulk* cd- β -tin de Si e de Ge, em kBar, com resultados experimentais e com outros cálculos GGA.

		Nosso	Expt.[47, 48]	GGA[44]	GGA[48]
p_{tr}	Si	109	103-133	122-146	121
	Ge	92	103-110	98-118	96

de Si e de Ge com diâmetros entre 0,5 e 2,0 nm. Consideramos 3 classes de estruturas: a primeira deriva da fase de *bulk* do diamante cúbico (cd), com o eixo do nanofio orientado ao longo das direções (100) ou (110). A orientação (110) corresponde à orientação usual de nanofios de Si observados experimentalmente com diâmetros entre 3 e 10 nm [49]; a segunda classe de estruturas deriva de estrutura do tipo fullereno [38, 50, 51]; e a terceira classe de estruturas deriva das seguintes fases de *bulk* de alta densidade β -tin, sc e sh. A seguir, descreveremos cada classe em detalhes.

Nanofios baseados na estrutura do diamante cúbico

Nós consideramos vários nanofios de Si e de Ge baseados na estrutura do *bulk* do cd, orientados ao longo das direções cristalinas (110) ou (100) com diâmetros variando entre 0,4 e 2,0 nm. Essas estruturas foram obtidas a partir do *bulk* do diamante definindo-se o eixo do nanofio ao longo da direção cristalina (110) ou (100) e incluindo-se todos os átomos que estiverem a uma certa distância desse eixo. Assim, para obtermos a geometria inicial do nanofio na direção (100), consideramos a célula unitária convencional do *bulk* do diamante (mostrada na Figura 3.1) e definimos um eixo ao longo da direção (100) que passe pelos átomos da rede, conforme mostrado na Figura 3.1. Os átomos que estiverem a uma distância menor que R (raio do nanofio) desse eixo pertencerão ao nanofio. Esse procedimento exclui átomos com coordenação um, presentes na superfície. No presente trabalho consideramos somente um nanofio com eixo nessa direção, onde $R = a$ (parâmetro de rede da célula unitária convencional).

Para obtermos os nanofios com eixo ao longo da direção (110) consideraremos a estrutura cristalina vista ao longo dessa direção. Os átomos nessa estrutura formam canais intersticiais, como pode ser visto na Figura 3.2. Assim, para gerar os nanofios nessa direção, define-se um eixo passando ou através do centro de um desses canais intersticiais ou através de um átomo da rede. Então, escolhe-se um certo raio R e todos os átomos que estiverem dentro deste círculo de raio R , com exceção dos átomos de mais baixa coordenação, farão parte do nanofio. Para exemplificar, mostramos na Figura 3.2 a geometria inicial do nanofio nomeado por cd2 obtida através desse procedimento. Também obtivemos nanofios na direção (110) considerando-se a geometria otimizada de alguns

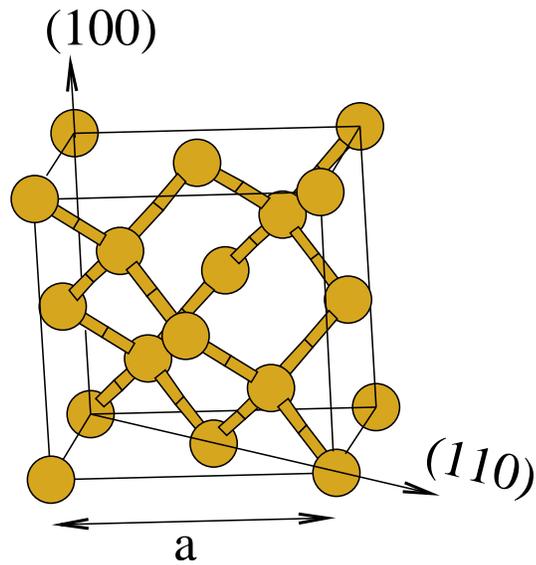


Figura 3.1: Célula unitária convencional do *bulk* do diamante cúbico, onde a é o parâmetro de rede da célula unitária convencional.

nanofios obtidos anteriormente como nova geometria inicial, porém sem os átomos de mais baixa coordenação.

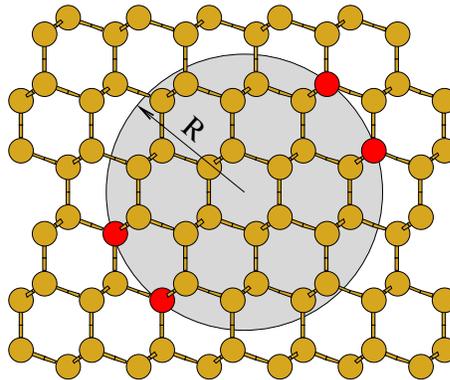


Figura 3.2: Vista ao longo da direção (110) de parte da estrutura cristalina do diamante cúbico. No círculo hachurado mostramos os átomos (em amarelo) da geometria inicial do nanofio nomeado por cd2. Os átomos em vermelho não fazem parte do nanofio, uma vez que esses são de baixa coordenação.

Após a otimização de geometria, para ambos Si e Ge, somente os nanofios com diâmetros maiores que 1 nm e orientados ao longo da direção (110), permaneceram com estruturas de *bulk*. Nós mostramos as geometrias otimizadas desses fios, nomeados por cd 1-4, nas Figuras 3.3 (a)-(d) para o caso do Ge. As estruturas correspondentes para Si são similares. Essa figura mostra que todos os nanofios sofrem reconstruções na superfície, mas mantêm um caroço cristalino. Isso pode ser comprovado comparando-se os canais intersticiais

desses nanofios otimizados com os da Figura 3.2. As estruturas de nanofios cd menores que 1 nm sofreram extensivas reconstruções em direção a estruturas amorfas. Entre esses, nós mencionamos um nanofio orientado ao longo da direção (100) e com diâmetro de $\sim 0,9$ nm onde, após a reconstrução, sua estrutura tornou-se corrugada com presença de anéis pentagonais em sua superfície. Esse nanofio está mostrado na Figura 3.5 (a).

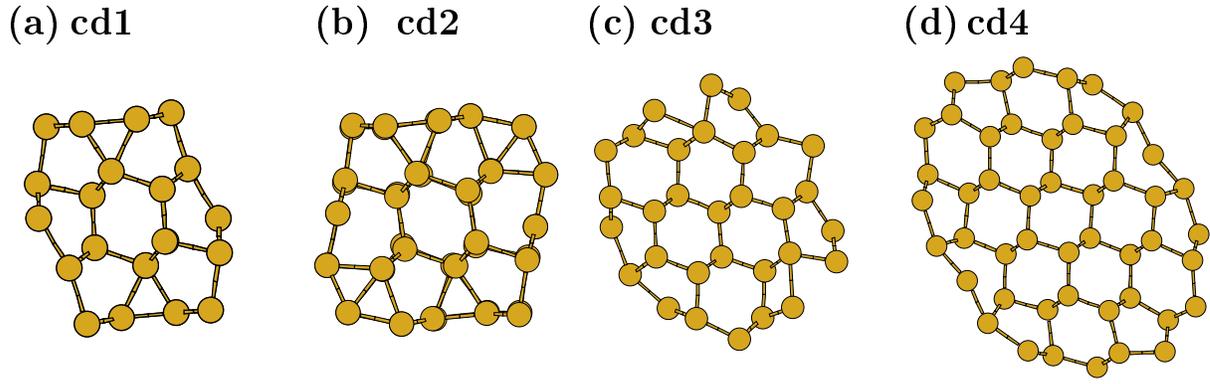


Figura 3.3: Seção transversal de nanofios de Ge baseados no *bulk* do diamante cúbico com eixo ao longo da direção (110) e com diâmetros maiores que 1 nm.

Nanofios com estruturas do tipo fullereno

Inicialmente, consideramos duas geometrias baseadas em fullerenos e propostas na referência [38], ou seja, gaiolas nomeadas como Si_{20} e Si_{24} . A primeira é um dodecaedro regular, e o nanofio é obtido empilhando-se esses dodecaedros, de forma que o eixo do nanofio passe pelos centros dos pentágonos. A última é baseada no 14-edro, formada por 12 anéis pentagonais e dois hexágonos, e o nanofio é obtido empilhando-se esses 14-edros de forma que o eixo do nanofio passe pelos centros dos hexágonos, que estão localizados em lados diametralmente opostos. Em ambos, os anéis pentagonais fazem parte de suas superfícies, conforme pode ser visto na Figura 3.4. Nós nomeamos essas estruturas como ful3 e ful4, respectivamente. Na Figura 3.4 podemos observar que, após a otimização de suas geometrias, a estrutura desses nanofios permaneceu praticamente inalterada em relação à geometria inicial.

Nós também consideramos variações dos nanofios ful3 e ful4, nomeados como f-ful3 e f-ful4, com base em predições para a estabilidade de aglomerados do tipo fullereno preenchido [51]. Esses nanofios são obtidos com a inclusão de dois átomos adicionais dentro de cada gaiola daqueles fios. Nós mostramos essas estruturas nas Figuras 3.5 (c) e (b), respectivamente. Pode-se notar que suas estruturas corrugadas e a presença

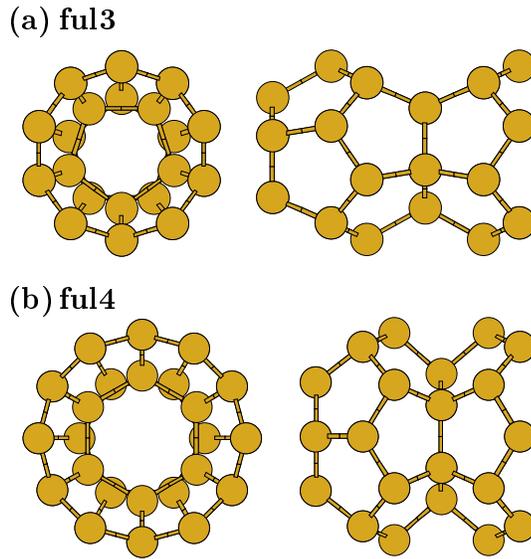


Figura 3.4: Seção transversal e vista lateral da célula unitária dos nanofios de Ge ful3 e ful4.

de anéis pentagonais em suas superfícies os fazem semelhantes ao nanofio resultante da reconstrução do nanofio cd (100), mostrado na Figura 3.5 (a). Por esta razão, classificamos o último como tipo-fullereno e o nomeamos como f-ful5. Nós também investigamos nanofios do tipo fullereno preenchido de diâmetros menores, que nomeamos como f-ful1 e f-ful2. Esses são baseados em gaiolas formadas por 6 anéis pentagonais e 2 triângulos equiláteros, e 8 anéis pentagonais e 2 quadrados, respectivamente, com um átomo extra no interior de cada gaiola. De forma semelhante, suas superfícies são compostas por anéis pentagonais e o eixo do nanofio passa pelos centros dos triângulos ou dos quadrados. Nas Figuras 3.5 (e) e (d) mostramos esses nanofios para Ge. Todas as estruturas correspondentes dos nanofios do tipo fullereno preenchido para Si são similares a essas do Ge.

Nanofios de alta densidade

A motivação para o estudo de nanofios baseados em fases de *bulk* de alta densidade veio inicialmente da observação, em nossos cálculos por primeiros princípios, de uma instabilidade estrutural de um nanotubo de silício (6,0), que espontaneamente deformou-se em uma estrutura de cúbica simples (com eixo ao longo da direção (100)) de energia de formação consideravelmente baixa. Essa descoberta levou-nos a considerar também as fases de *bulk* de alta densidade β -tin e sh, uma vez que essas também possuem energias de formação relativamente baixas, como mostrado na Tabela 3.1. O nanofio de Ge de estrutura de cúbica simples (sc) com eixo ao longo da direção (100) está mostrado na Figura 3.6 (a). Nessa figura, observamos pouquíssima distorção em relação à estrutura de *bulk* da cúbica simples, mostrada na Figura 3.7 (a). Também investigamos nanofios de Si e de Ge com estrutura de sc com eixo ao longo das direções (110) e (111), porém

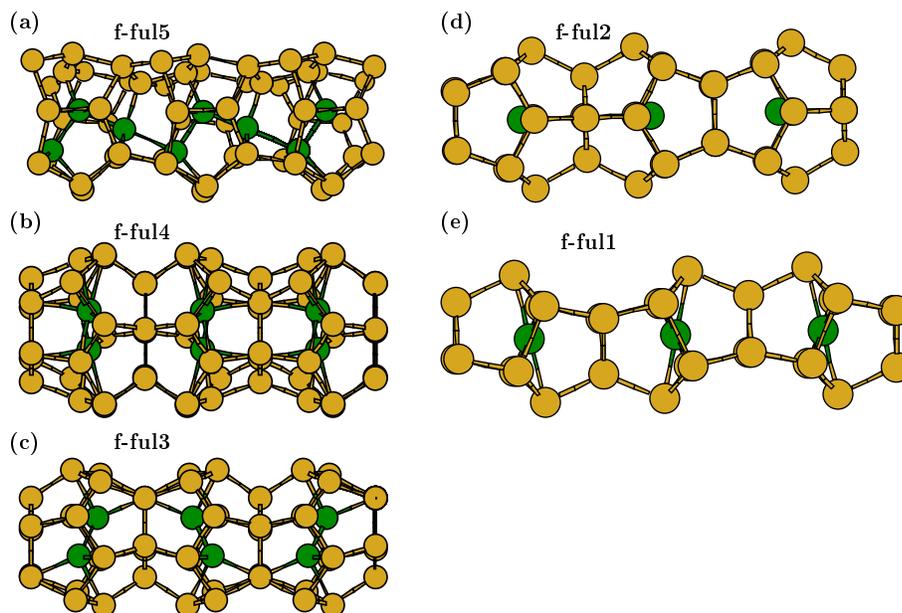


Figura 3.5: Vista lateral de nanofios de Ge com estruturas corrugadas. Em (a), nanofio corrugado resultante de uma instabilidade estrutural de um nanofio *cd* (100); em (b), (c), (d) e (e) nanofios do tipo fulereno preenchido. Átomos internos são representados como círculos em verde.

suas energias de formação são maiores que a do nanofio *sc* (100). Agora, consideraremos nanofios baseados nas fases de *bulk* β -tin e sh.

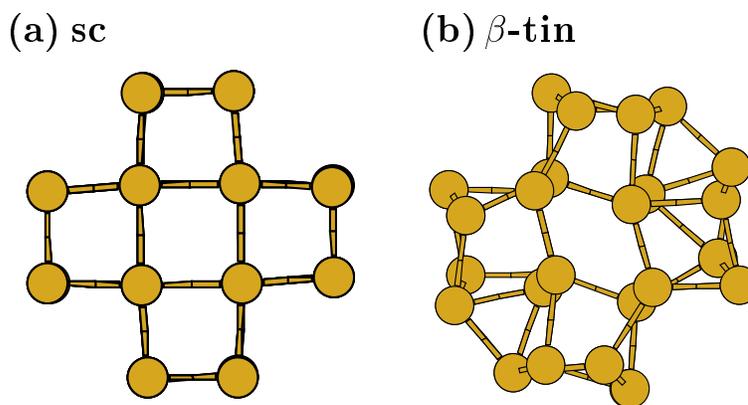


Figura 3.6: Seções transversais de nanofios de Ge baseados em fases de *bulk* de alta densidade. Em (a) nanofio *sc* (100); e em (b) nanofios β -tin com eixo ao longo da direção *c* do *bulk*.

Para gerar o nanofio de estrutura β -tin, deve-se considerar sua correspondente fase de *bulk*, mostrada na Figura 3.7 (b). Pode-se notar que sua estrutura vista ao longo do eixo *c* é similar àquela da cúbica simples. Para obter a geometria inicial desse nanofio, definimos um eixo paralelo ao eixo *c* do *bulk* e que passe pelo centro de um dos quadrados, mostrados na Figura 3.7 (d). Assim, todos os átomos que estiverem a uma distância a_{lateral} desse

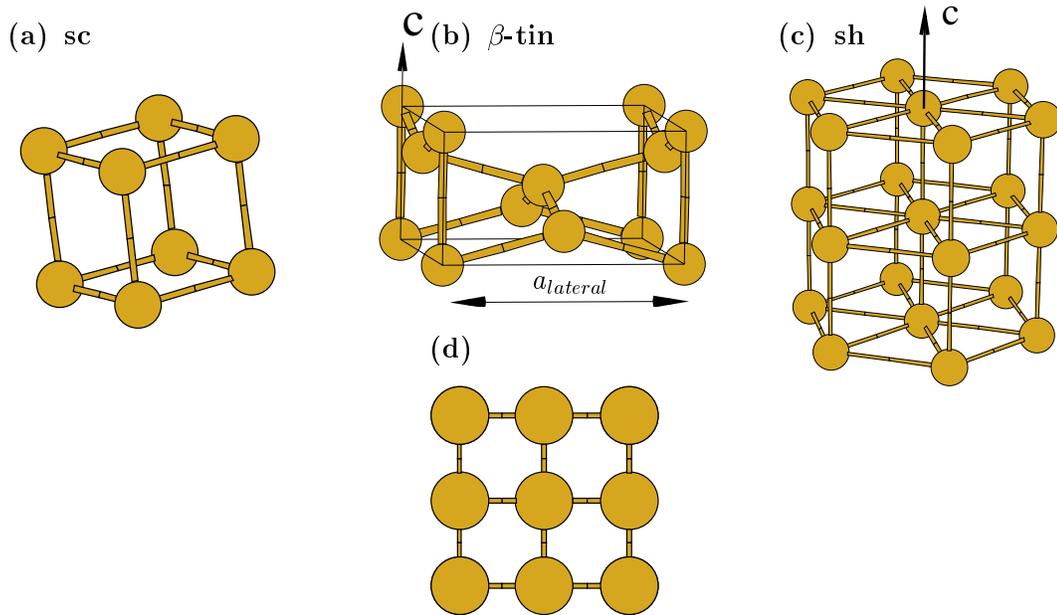


Figura 3.7: Células unitárias convencionais de algumas fases de *bulk* de alta densidade. Em (a) sc, em (b) β -tin, em (c) sh e em (d) mostramos a célula unitária convencional da fase β -tin vista ao longo do eixo c .

eixo pertencerão ao nanofio. Após a otimização de geometria, notamos que enquanto a geometria inicial desse nanofio é parecida com aquela do nanofio sc, as correspondentes geometrias relaxadas desses nanofios, mostradas nas Figuras 3.6 (a) e (b) são muito diferentes, devido a grandes relaxações do primeiro (nanofio β -tin). Por fim, consideramos nanofios baseados na estrutura hexagonal simples, que são orientados ao longo da direção c do *bulk*, mostrado na Figura 3.7 (c). Como, após a otimização de geometria, quase todos os nanofios sh mantiveram o ordenamento cristalino, independentemente dos diâmetros dos mesmos e ao longo da direção do nanofio, a descrição das geometrias iniciais torna-se desnecessária. Assim, mostramos as geometrias otimizadas dos nanofios sh, nomeados por sh 1-6 e sh3-sb, para Ge nas Figuras 3.8 (a)-(f). A estrutura sh3-sb é uma estrutura similar a sh3 porém com quebra de simetria ao longo do eixo do nanofio. Estruturas similares foram obtidas para Si, com exceção da geometria sh3-sb. Nós também consideramos uma variação do nanofio sh1, onde o átomo central do hexágono foi removido. Esse foi nomeado como eh. Por fim, investigamos um nanofio sh ao longo da direção $(10\bar{1}0)$, e novamente, a estrutura desse fio permaneceu cristalina.

Energias Totais

Os resultados de nossos cálculos por primeiros princípios para a energia total dos nanofios estão mostrados na Figura 3.9, onde nós graficamos ΔE_{tot} em função do diâmetro do

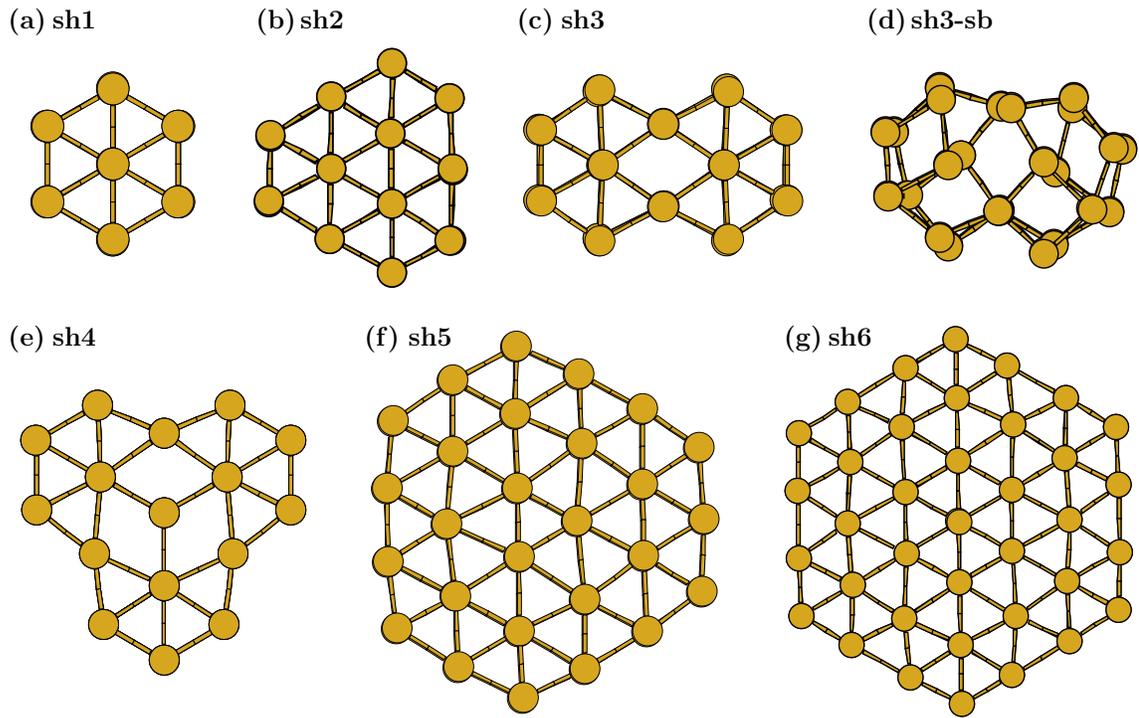


Figura 3.8: Seções transversais de nanofios sh de Ge ao longo da direção c do *bulk* sh.

nanofio (definido como o diâmetro do menor cilindro que contenha o nanofio). Nós observamos que as energias de formação dos nanofios de alta densidade (baseados nas fases sc, sh e β -tin) e nanofios do tipo fullereno preenchido, com diâmetros da ordem de 1 nm, são muito próximas às energias dos nanofios cd1 e cd2, de diâmetros similares, com diferenças de energia de $\sim 0,05$ eV/átomo ou menores. Note que esses valores são uma ordem de magnitude menor que as diferenças de energia das correspondentes fases de *bulk* da Tabela 3.1. Isto sugere que a energética de formação de fios nesse intervalo de diâmetro é fortemente afetada pelos átomos da superfície [52].

Figura 3.9 também mostra que nanofios amorfos, derivados de instabilidades de fios finos baseados na estrutura do cd, possuem altas energias de formação comparadas com as de fios de alta densidade e do tipo fullereno de diâmetros similares. Isso sugere que nanofios amorfos, neste intervalo de diâmetros, somente podem ser produzidos em condições distantes do equilíbrio termodinâmico. Nanofios de estruturas baseadas em gaiolas de fullerenos e no hexagonal vazio também possuem altas energias de formação comparadas com as energias de estruturas mais densas. A figura também mostra que, entre os nanofios de pequenos diâmetros (menores que 0,7 nm), a estrutura sh1 aparece abaixo e a esquerda no gráfico energia x diâmetro, que sugere uma alta estabilidade energética para essa estrutura, quando comparada a outras geometrias de pequenos diâmetros. No intervalo de diâmetros entre 0,7 e 0,9 nm, nanofios do tipo fullereno preenchido são os mais estáveis.

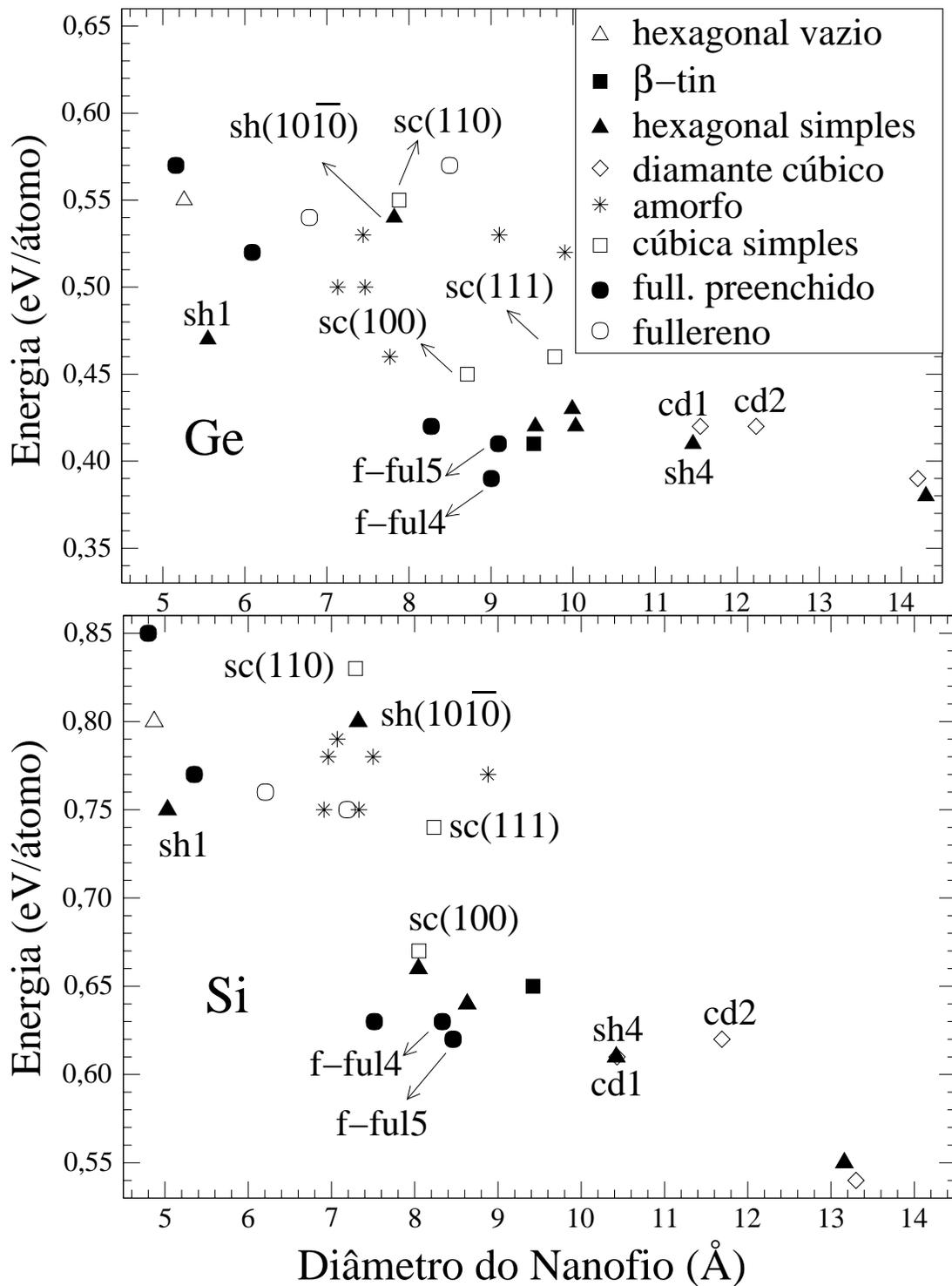


Figura 3.9: Energias totais por átomo, ΔE_{tot} (em eV/átomo) (relativas à energia da fase de *bulk* cd) de nanofios de germânio (Ge) e de silício (Si) em função do diâmetro do nanofio.

Os resultados descritos acima sugerem que a energética de formação de nanofios é determinada pela relação entre a energia por átomo de uma parte “*bulk*” do fio e de uma parte de “superfície” do fio. Para investigarmos esse aspecto em maiores detalhes, nós escolhemos os nanofios baseados na estrutura cd e sh para a realização de um estudo comparativo e

realizamos cálculos *ab-initio* adicionais para esses nanofios com diâmetros em torno de 2 nm. Na Figura 3.10 os diamantes e os triângulos mostram as energias totais por átomo dos fios cd e sh, respectivamente, relativas à energia total por átomo da fase de *bulk* cd, em função do inverso do diâmetro do nanofio, D^{-1} . Nós também incluímos explicitamente na figura as energias totais das fases de *bulk*, que correspondem a $D^{-1} = 0$. A figura mostra tendências distintas para os nanofios baseados nas fases cd e sh, com uma variação muito maior da energia total por átomo em função de D^{-1} para fios baseados na fase cd do que para os nanofios baseados na fase sh, tanto para Si quanto para Ge. A figura também mostra que para diâmetros da ordem de 1,4 (1,2) nm, as energias totais por átomo são muito similares para ambos os tipos de nanofios de Ge (Si).

Os resultados dos cálculos por primeiros princípios, mostrados na Figura 3.10, são razoavelmente bem ajustados pela equação:

$$\varepsilon_{nw} = \varepsilon_s + (\varepsilon_b - \varepsilon_s) \frac{(R - \rho^{-1/3})^2}{R^2}, \quad (3.2)$$

onde ε_{nw} é a energia total por átomo de um nanofio baseado em uma dada estrutura (cd ou sh), R é o raio do nanofio, ε_b é a energia total por átomo da fase de *bulk* correspondente, ρ é o número de átomos por volume para aquela estrutura de *bulk* e ε_s é uma medida da energia de superfície por átomo. ε_b e ρ são obtidos através de cálculos por primeiros princípios para cada estrutura de *bulk*, e ε_s é o único parâmetro a ser ajustado. Na Figura 3.10 graficamos a equação (3.2) com $\varepsilon_s = 0,58 \text{ eV}$ ($\varepsilon_s = 0,83 \text{ eV}$) para a estrutura cd e $\varepsilon_s = 0,47 \text{ eV}$ ($\varepsilon_s = 0,72 \text{ eV}$) para a estrutura sh de Ge (Si).

A equação (3.2) resulta de um modelo contínuo simples, onde nós consideramos um nanofio cilíndrico, mostrado na Figura 3.11, com raio R , densidade ρ e energia total E_{nw} . Inicialmente, vamos decompor E_{nw} em duas contribuições: uma devido aos átomos tipo-*bulk* e outra devido aos átomos de superfície e de baixa coordenação, ou seja,

$$E_{nw} = \varepsilon_b \rho V_b + \varepsilon_s \rho V_s,$$

onde ε_b é a energia total por átomo dos átomos tipo-*bulk*, ε_s é a energia total por átomo dos átomos da superfície, V_b (V_s) é o volume ocupado pelos átomos tipo-*bulk* (átomos de superfície). Para calcularmos V_b e V_s , nós assumimos uma superfície com uma camada monoatômica, ou seja, $d^3 \rho = 1$ e portanto, a espessura d da superfície do nanofio é dada por $\rho^{-1/3}$. Assim, a energia total por átomo (ε_{nw}) do nanofio pode ser escrita como:

$$\varepsilon_{nw} = \frac{E_{nw}}{N_{at}} = \varepsilon_s + (\varepsilon_b - \varepsilon_s) \frac{(R - \rho^{-1/3})^2}{R^2}, \quad (3.3)$$

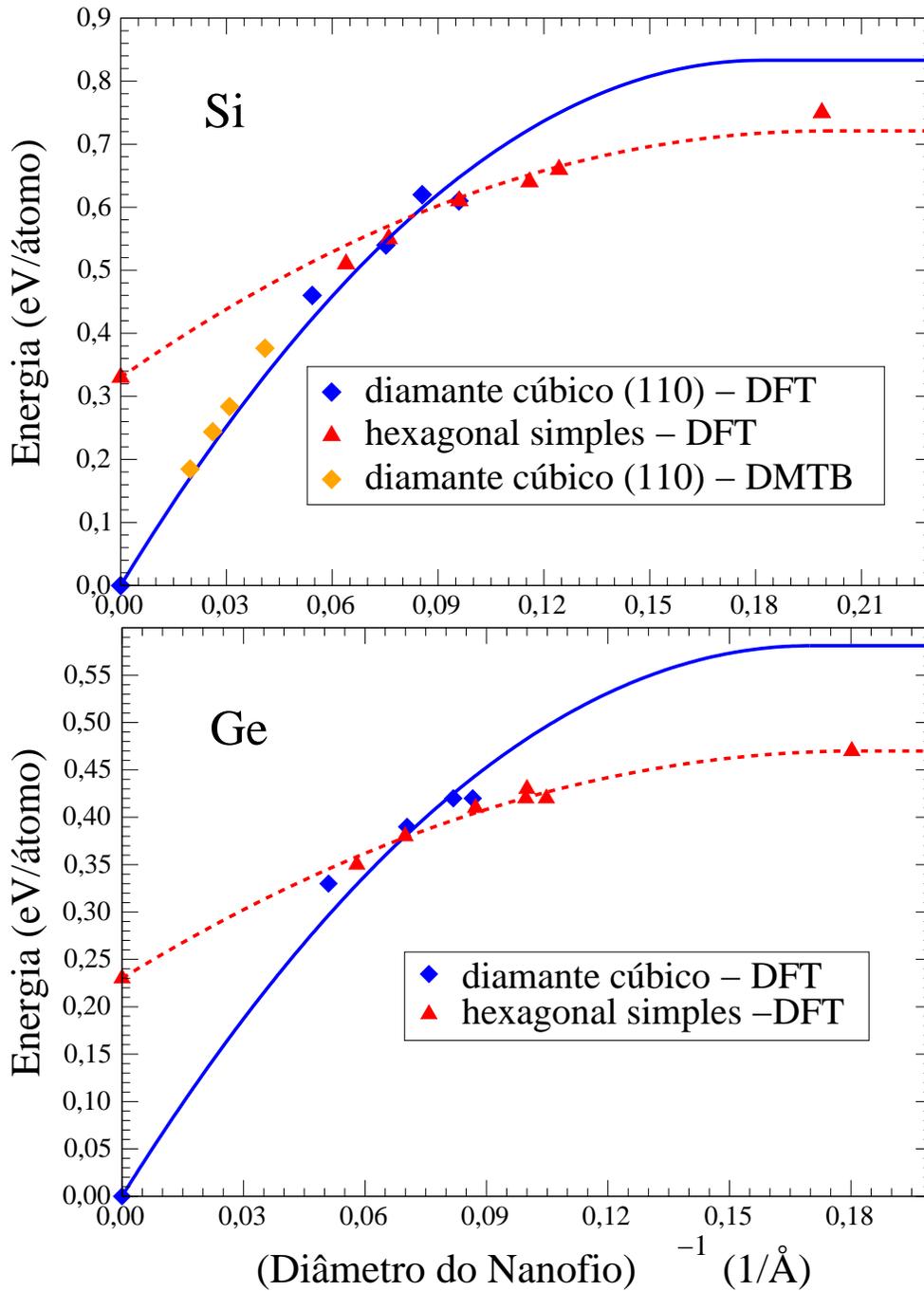


Figura 3.10: Energias totais *ab-initio* (DFT) e *tight-binding* (DMTB) por átomo, ΔE_{tot} (em eV/átomo) (relativa a energia do *bulk* cd) de nanofios de Si e de Ge em função do inverso do diâmetro do nanofio. Linhas mostram as curvas obtidas através do modelo contínuo, linha sólida (tracejada) para nanofios baseados na fase de *bulk* cd (sh).

onde N_{at} é o número de átomos do nanofio.

Apesar desse modelo contínuo ser estritamente válido somente no limite $R^{-1} \rightarrow 0$, esse fornece uma possível interpretação para a maior variação de $\varepsilon_{nw} \times R^{-1}$ para nanofios cd quando comparada a nanofios sh. Na equação (3.2), a variação de ε_{nw} em função de R é

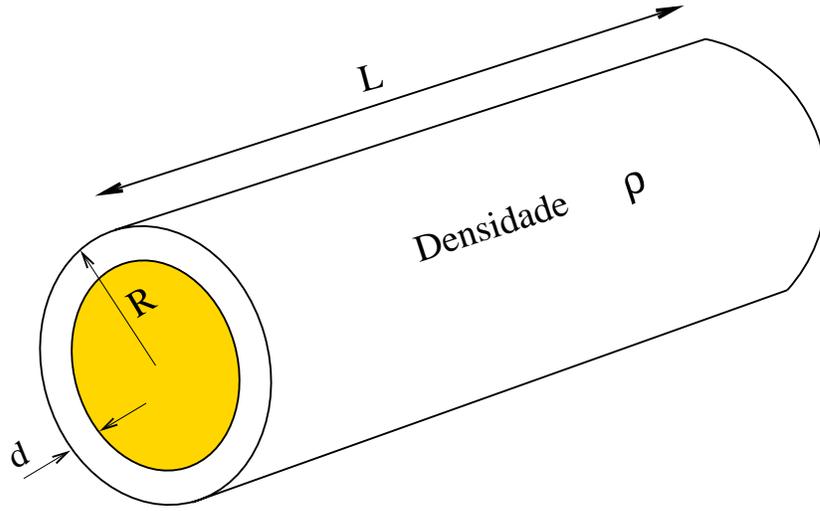


Figura 3.11: Nanofio cilíndrico usado em nosso modelo contínuo.

proporcional a $\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_b$. $\Delta\varepsilon$ é aproximadamente duas vezes maior para a fase cd em relação à fase sh para Si e Ge, isso significa que o custo energético de uma superfície cd é muito maior que aquele da superfície sh. Isso provavelmente surge do fato dos átomos na estrutura cd estarem subcoordenados (número de coordenação igual ou menor que três), enquanto os átomos da superfície em uma estrutura sh estão ainda altamente coordenados, reduzindo o custo da energia de superfície.

Nós já mencionamos que ε_{nw} é muito similar para nanofios baseados nas fases cd e sh para diâmetros próximos a 1,4 nm. Assim, de acordo com o modelo contínuo proposto, esse resultado resulta do cruzamento entre as duas curvas mostradas na Figura 3.10. Essa inversão de estabilidade resulta do maior valor para ε_s para fase cd em comparação com o da fase sh. É interessante notar que a “transição” dos nanofios cd, de estruturas “cristalinas” (para $d > 1$ nm) para estruturas amorfas (para $d < 1$ nm), ocorre em diâmetros muito próximos ao da inversão de estabilidade predita pelo modelo. Isso sugere que ambos os efeitos possam estar relacionados.

Para verificarmos a aplicabilidade da equação (3.2) para nanofios de diâmetros maiores, nós realizamos cálculos *tight-binding* na formulação de matriz densidade (DMTB) para nanofios de Si com diâmetros maiores que 2 nm. Os resultados para nanofios de Si orientados ao longo da direção (110) e com diâmetros entre 2 nm e 5 nm foram incluídos na Figura 3.10 (mas não no ajuste dos parâmetros da equação (3.2)). A concordância entre a equação (3.2) ajustada por cálculos *ab-initio* e os valores para ε_{nw} obtidos via DMTB é muito boa. Nós também estudamos nanofios orientados ao longo das direções (111) e (112). Os resultados obtidos via DMTB estão mostrados na Figura 3.12, juntamente com a mesma equação (3.2) parametrizada por cálculos por primeiros princípios. Figura 3.12

mostra que os resultados DMTB seguem a tendência da equação (3.2), com variações na energia da ordem de $\sim 0,1$ eV/átomo devido à estrutura e orientação dos nanofios. Vale ressaltar um importante ponto nessa figura: as energias de superfícies dos nanofios cd, no intervalo de diâmetro considerado, são similares para diferentes orientações, sendo mais precisas para nanofios com diâmetros maiores que 2 nm, e são razoavelmente bem descritas por uma energia de superfície média que representa a média de sub-coordenação da superfície, como anteriormente discutido. Além disso, a Figura 3.12 sugere que nanofios cd na orientação (110) devem ter as menores energias no intervalo de diâmetro da inversão de estabilidade indicada pelos resultados *ab-initio*.

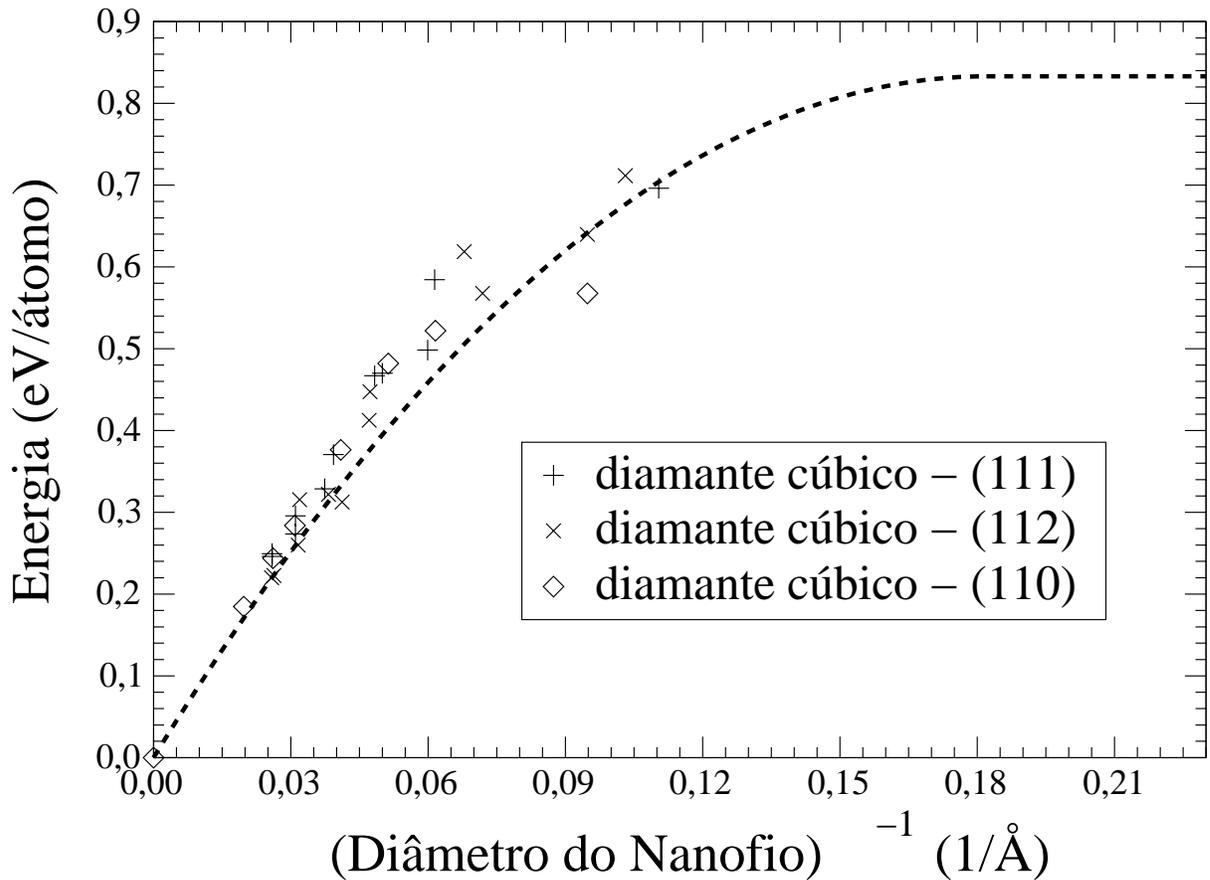


Figura 3.12: Energias totais *tight-binding* (em eV/átomo) de nanofios de Si orientados ao longo das direções (110), (111), (112), em função do inverso do diâmetro do nanofio. A linha tracejada corresponde ao modelo contínuo parametrizado como na Figura 3.10.

Finalmente, comentaremos sobre a estabilidade de estruturas do tipo fullereno preenchido e da estrutura sh1 para pequenos diâmetros. Apesar da equação (3.2) não poder ser aplicada a estruturas do tipo fullereno preenchido (não existe nenhuma estrutura de *bulk*

associada a essas), as energias calculadas comportam-se como uma função decrescente do diâmetro. Se traçarmos uma curva hipotética para essas estruturas, essa cruzaria a curva ε_{nw} para a fase sh em diâmetros próximos a 0,7 nm, como pode ser observado na Figura 3.9. Isso é consistente com a especial estabilidade da estrutura sh1 para diâmetros muito pequenos, e sugere ainda que a fase sh deve ser estável para nanofios ultra-finos.

Efeitos de Passivação Parcial em Nanofios de Si, de Ge e de Ge/Si com Superfícies Passivadas com Hidrogênio

4.1 Introdução

Vimos no capítulo anterior que nanofios de Si e de Ge não-passivados devem possuir interessantes propriedades estruturais, entretanto esses nanofios são altamente reativos. Em oposição, nanofios com uma camada de óxido são estáveis e os passivados com hidrogênio são relativamente resistentes à oxidação quando expostos ao ar ambiente [37]. Nanofios finos de Si com superfícies passivadas com H, com diâmetros da ordem de 1 nm [37] têm sido produzidos. Recentemente, nanofios de Ge com superfícies passivadas com H foram crescidos [53].

Nanofios semicondutores apresentam novas propriedades eletrônicas devido ao confinamento quântico e à baixa dimensionalidade. Por exemplo, a largura da faixa do *gap* de energia de nanofios de Si passivados com H aumenta de 1,1 eV para 3,5 eV quando os diâmetros diminuem de 7 nm para 1 nm [37]. Em nanofios finos de Si, o *gap* de energia deve ser direto [54], em oposição ao *gap* de energia indireto do *bulk* de Si. Novas propriedades de transporte também têm sido observadas em nanofios de Ge/Si coaxiais [55], com a formação de um gás de buraco “intrínseco” com condutância balística. Esses novos efeitos indicam um potencial uso de nanofios em dispositivos eletrônicos e opto-eletrônicos [55, 56]. Portanto, o conhecimento das propriedades eletrônicas de defeitos intrínsecos e extrínsecos em nanofios semicondutores é de grande importância tecnológica e científica. No caso de nanofios passivados com hidrogênio, um defeito comum esperado deve ser a passivação incompleta (ausência de hidrogênio) de um átomo da superfície do nanofio, levando à formação de uma ligação pendente em sua superfície. Esses defeitos são observados em superfícies hidrogenadas de Si e podem ser usados como

“portas” em dispositivos eletrônicos moleculares [57].

No presente trabalho, estudamos efeitos de passivação incompleta sobre propriedades eletrônicas de nanofios de Si e de Ge com diâmetros entre 1,2 e 2,3 nm, e de heteroestruturas axiais e coaxiais de nanofios de Ge/Si com diâmetros similares ao dos nanofios “puros”. Nós consideramos nanofios orientados ao longo das direções (110), (111) e (112) e com um simples defeito por célula unitária. Tal defeito é devido à presença de uma ligação pendente (vacância de H) na superfície do nanofio.

4.2 Metodologia

Nossos cálculos foram baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) de Kohn-Sham [4], dentro da aproximação do gradiente generalizado (GGA) para o funcional energia de *exchange*-correlação, na forma de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [9]; e pseudopotenciais de norma conservada [12] na forma fatorada de Kleinman-Bylander [15]. Nós utilizamos um método LCAO [17], com uma base *double-zeta* mais orbitais de polarização para todos os átomos; e uma energia de corte de 400 (300) Ry para a expansão da densidade de carga no espaço real para nanofios de Si e Si/Ge (Ge). Todas as geometrias e todos os parâmetros de rede de todos os nanofios foram otimizados até que as forças remanescentes fossem menores que 0,04 eV/Å. Além disso, as diferenças de energias totais foram convergidas dentro de 10 meV/átomo em relação ao alcance do orbital e número de pontos-k para a representação da zona de Brillouin. Por fim, o tamanho da super-célula, usada nos cálculos de nanofios (na direção perpendicular ao eixo do nanofio), variou entre 25 e 38 Å e o espaço vazio entre imagens adjacentes foi, no mínimo, de 10 Å.

4.3 Resultados

No presente trabalho, nós consideramos nanofios baseados na estrutura do *bulk* do diamante cúbico (cd). A fim de obtermos as estruturas desses nanofios de Si e de Ge, seguiremos o mesmo procedimento adotado no capítulo anterior para a obtenção de nanofios cd. Assim, descreveremos resumidamente tal procedimento: nós definimos o eixo do nanofio ao longo da direção cristalina (110), (111) ou (112) no *bulk* do cd e incluímos todos os átomos que estiverem a uma certa distância desse eixo. Desse modo, obtém-se a geometria dos nanofios passivados com hidrogênio, removendo-se os átomos da superfície de mais baixa coordenação e saturando as ligações pendentes dos átomos superficiais remanescentes com

H. Dependendo do diâmetro do nanofio e de sua orientação três tipos de passivações com H são possíveis: um átomo de Si (Ge) da superfície ligado a três átomos de H formando um radical SiH_3 (GeH_3), um átomo de Si (Ge) da superfície ligado a dois átomos de H formando um radical SiH_2 (GeH_2) e um átomo de Si (Ge) da superfície ligado a um átomo de H formando um radical SiH (GeH). Na Figura 4.1, mostramos a geometria otimizada de vários nanofios de Ge investigados*. Além desses nanofios de Si e de Ge, nós consideramos possíveis estruturas de nanofios de Ge/Si coaxiais formadas por um caroço de Ge e por uma camada externa de Si. Nós também investigamos um nanofio com camadas de Si e de Ge alternadas periodicamente ao longo do eixo do fio formando uma hetero-estrutura axial de Ge/Si. As estruturas otimizadas desses nanofios coaxiais de Ge/Si estão mostradas na Figura 4.2, enquanto a geometria otimizada da hetero-estrutura axial do nanofio de Ge/Si está mostrada na Figura 4.3.

Agora, iremos investigar a estrutura eletrônica desses nanofios com um defeito (vacância de H) por célula unitária, que é suficientemente grande para evitar o acoplamento de defeitos vizinhos. Para investigarmos isso, nós removemos um átomo de hidrogênio da superfície do nanofio e realizamos uma completa otimização estrutural. Nós consideramos defeitos de vacância de H proveniente do radical GeH e SiH para a maioria dos nanofios; a única exceção foi feita para nanofios com $D = 1,4 - 1,5$ nm, onde consideramos os radicais GeH_2 e SiH_2 , pois nesses nanofios não existem radicais SiH ou GeH . Na Figura 4.1, mostramos a geometria otimizada dos nanofios de Ge “perfeitos” investigados juntamente com a dos que possuem uma ligação pendente, para o estado de carga neutro. A fim de quantificarmos as relaxações do defeito simples de ligação pendente em nanofios de Si e de Ge para vários estados de carga, realizamos também cálculos para o estado de carga +1 e -1 em nanofios de Si e de Ge defectivos com eixos ao longo da direção (112) e com diâmetros de ~ 2 nm. Nossos resultados mostram que os ângulos e as distâncias entre o átomo de Si (Ge) com a ligação pendente e seus vizinhos mais próximos são: para o estado de carga neutro, $\sim 111^\circ$ ($\sim 105^\circ$) e $2,35 \text{ \AA}$ ($2,54 \text{ \AA}$); para o estado de carga +1, $\sim 118^\circ$ ($\sim 116^\circ$) e $2,34 \text{ \AA}$ ($2,50 \text{ \AA}$); e para o estado de carga -1, $\sim 99^\circ$ ($\sim 97^\circ$) e $2,40 \text{ \AA}$ ($2,59 \text{ \AA}$). Esses ângulos e essas distâncias são de $\sim 110^\circ$ ($\sim 110^\circ$) e $2,37 \text{ \AA}$ ($2,52 \text{ \AA}$), respectivamente, para nanofios de Si (Ge) perfeitos no estado de carga neutro. Como veremos posteriormente, esses defeitos levarão a interessantes propriedades eletrônicas em nanofios de Si e de Ge. Na Figura 4.4, nós mostramos a estrutura de faixa calculada para nanofios de Si e de Ge defectivos com diâmetros de ≈ 2 nm e com eixos ao longo da direção (110). As células unitárias tem comprimento (a) de $7,9 \text{ \AA}$ e $8,4 \text{ \AA}$ para nanofios de Si e de Ge, respectivamente. Ambas estruturas de faixas mostradas na Figura 4.4

*Relaxações similares foram observadas para nanofios de Si.

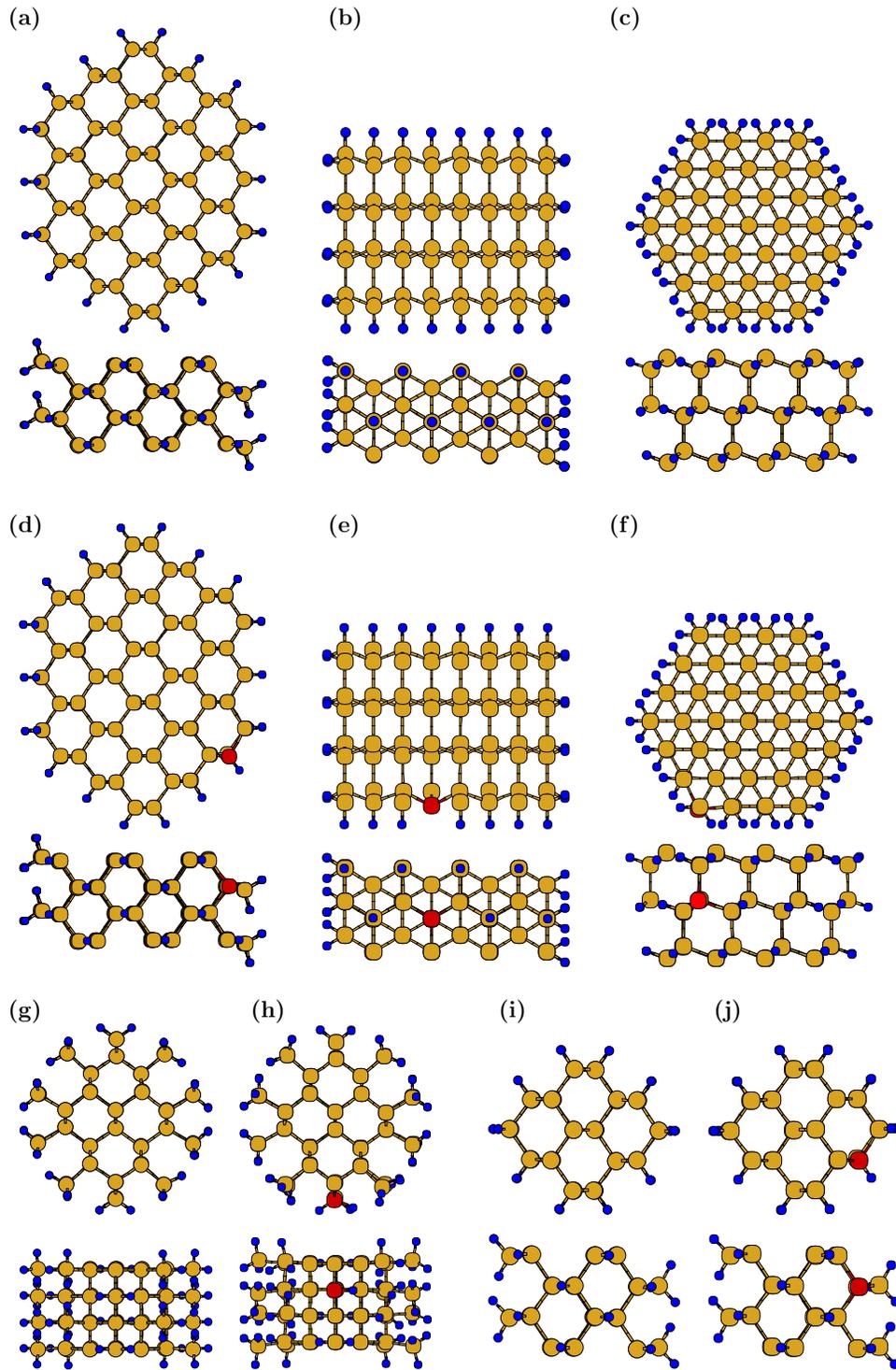


Figura 4.1: Seção transversal e vista lateral da célula unitária de vários nanofios de Ge investigados. Em (a), (g) e (i) nanofios com eixo ao longo da direção (110) e com diâmetros (D) de 24 Å , 15 Å e 12 Å, respectivamente; em (d), (h) e (j) os respectivos nanofios anteriores porém com uma ligação pendente no átomo de Ge superficial, representado por um círculo em vermelho. Em (b) nanofio com eixo ao longo da direção (112) e $D = 20$ Å, em (e) o mesmo nanofio porém com uma ligação pendente no átomo de Ge superficial. Em (c) nanofio com eixo ao longo da direção (111) e $D = 18$ Å; em (f) o mesmo nanofio porém com uma ligação pendente no átomo de Ge superficial. Os círculos em amarelo (azul) representam átomos de Ge (H).

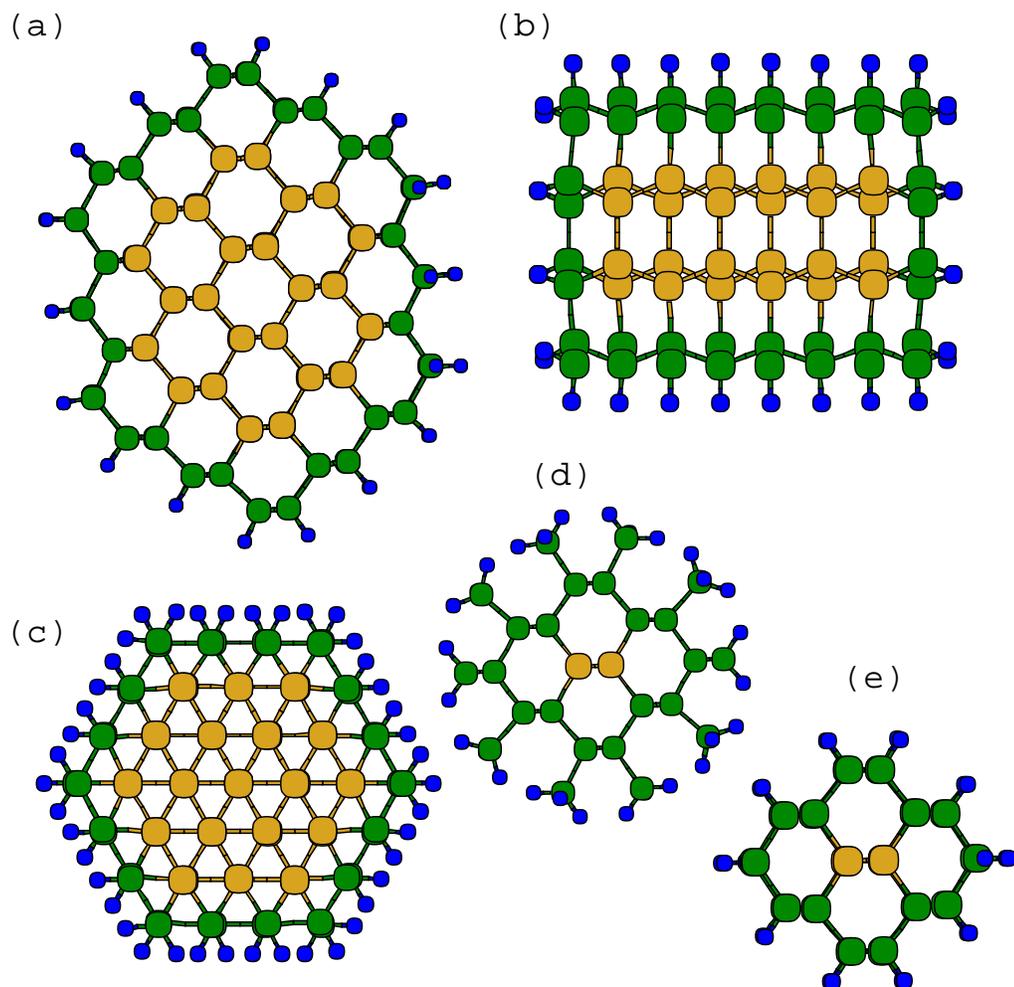


Figura 4.2: Seção transversal de várias hetero-estruturas de nanofios coaxiais de Ge/Si. Em (a), (d) e (e) nanofios com eixo ao longo da direção (110) e com diâmetros (D) de 23 Å, 15 Å e 12 Å, respectivamente; em (b) nanofio com eixo ao longo da direção (112) e $D = 19$ Å; em (c) nanofio com eixo ao longo da direção (111) e $D = 17$ Å. Os círculos em amarelo representam átomos de Ge, os círculos em verde representam átomos de Si, já os em azul representam átomos de H.

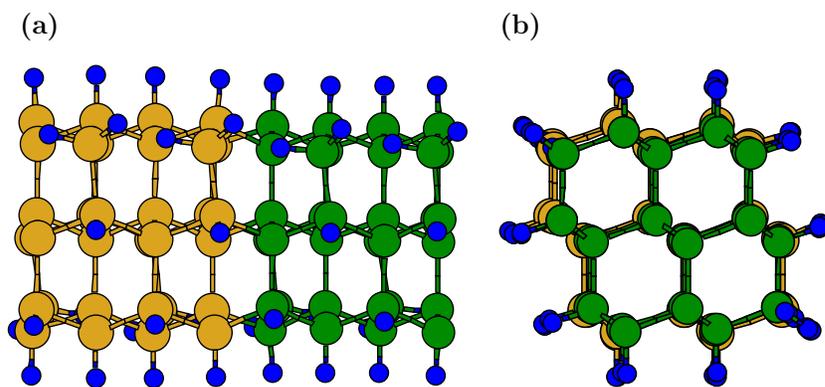


Figura 4.3: Hetero-estrutura de um nanofio axial de Si/Ge com eixo orientado ao longo da direção (110) e com diâmetro de 1,2 nm. Em (a) vista lateral e em (b) vista superior (seção transversal) da célula unitária do nanofio. Os círculos em amarelo representam átomos de Ge, os círculos em verde representam átomos de Si, já os em azul representam átomos de H.

são essencialmente idênticas às daquelas dos nanofios perfeitos, exceto pela inclusão de um estado semi-ocupado. As pequenas dispersões (0,03 eV para Si e 0,09 eV para Ge) desse estado são características de estados da ligação pendente localizados. Essa figura mostra que no caso de nanofios de Si o estado da ligação pendente é “profundo” e localizado na faixa do gap, enquanto no caso de nanofios de Ge esse é “raso” (próximo ao topo da faixa de valência), mas ainda localizado. As mesmas características da estrutura eletrônica são encontradas para estados da ligação pendente de todos os nanofios de Si e de Ge investigados. O topo da faixa de valência e o fundo da faixa de condução de todos esses nanofios estão mostrados na Figura 4.5, relativos ao auto-valor dos estados da ligação pendente. Figura 4.5 sugere que há um “alinhamento” aproximado dos estados da ligação pendente relativos ao topo da faixa de valência (E_v): para os três nanofios de Si e de Ge de maiores diâmetros, o estado da ligação pendente está aproximadamente em $E_v + 0,6$ eV para Si e em $E_v + 0,1$ eV para Ge. Para os dois nanofios mais finos de Si e de Ge, as energias do estado da ligação pendente são ligeiramente maiores em relação a E_v .

O alinhamento aproximado dos estados da ligação pendente observados na Figura 4.5 pode, em princípio, ser associado ou à estrutura eletrônica do nanofio ou à espécie atômica (Ge ou Si) com a ligação pendente. A seguir, nós apresentaremos fortes argumentos indicando que tal alinhamento é associado à primeira hipótese e não à segunda, ou seja, a energia do estado da ligação pendente é um nível de energia “universal” (dentro de uma precisão de 0,1 eV) e pode ser usado para prever alinhamento de faixas em junções de nanofios de Si e de Ge. Tal alinhamento é similar ao observado por Van de Walle e Neugebauer [58]. Nesse estudo, os autores calcularam a energia de formação de defeitos de H intersticiais em vários *bulks* semicondutores para os seguintes estados de carga: 0, +1 e -1. Dessa forma, verificaram que, ao alinharem as estruturas de faixa dos semicondutores através da descontinuidade da faixa de valência, $\varepsilon(+1, -1)$ (posição do nível de Fermi onde as energias de formação de defeitos para os estados de carga +1 e -1 são iguais) está em um alinhamento universal para os vários semicondutores investigados. A quantidade $\varepsilon(+1, -1)$ está relacionada com o nível de neutralidade de carga do defeito [59]. Pode-se demonstrar, com base no teorema de Janak [60], $\varepsilon_i = \delta E / \delta n_i$ (onde E é a energia total), e na linearidade aproximada do auto-valor ε_i em função do número de ocupação n_i , que $\varepsilon(+1, -1)$ para nanofios com uma ligação pendente em suas superfícies é similar ao auto-valor dos estados dessa ligação pendente. Para demonstrarmos isso numericamente, calculamos as energias de formação (ver equação (2.1), presente na seção 2.3 do capítulo 2) de um defeito de ligação pendente em nanofios de Si e de Ge com eixos ao longo da direção (112) e $D \sim 2$ nm, nos estados de carga +1, -1 e 0. Nesse caso, o potencial químico do H foi obtido através dos cálculos das energias totais da molécula SiH_4 (GeH_4) e do *bulk*

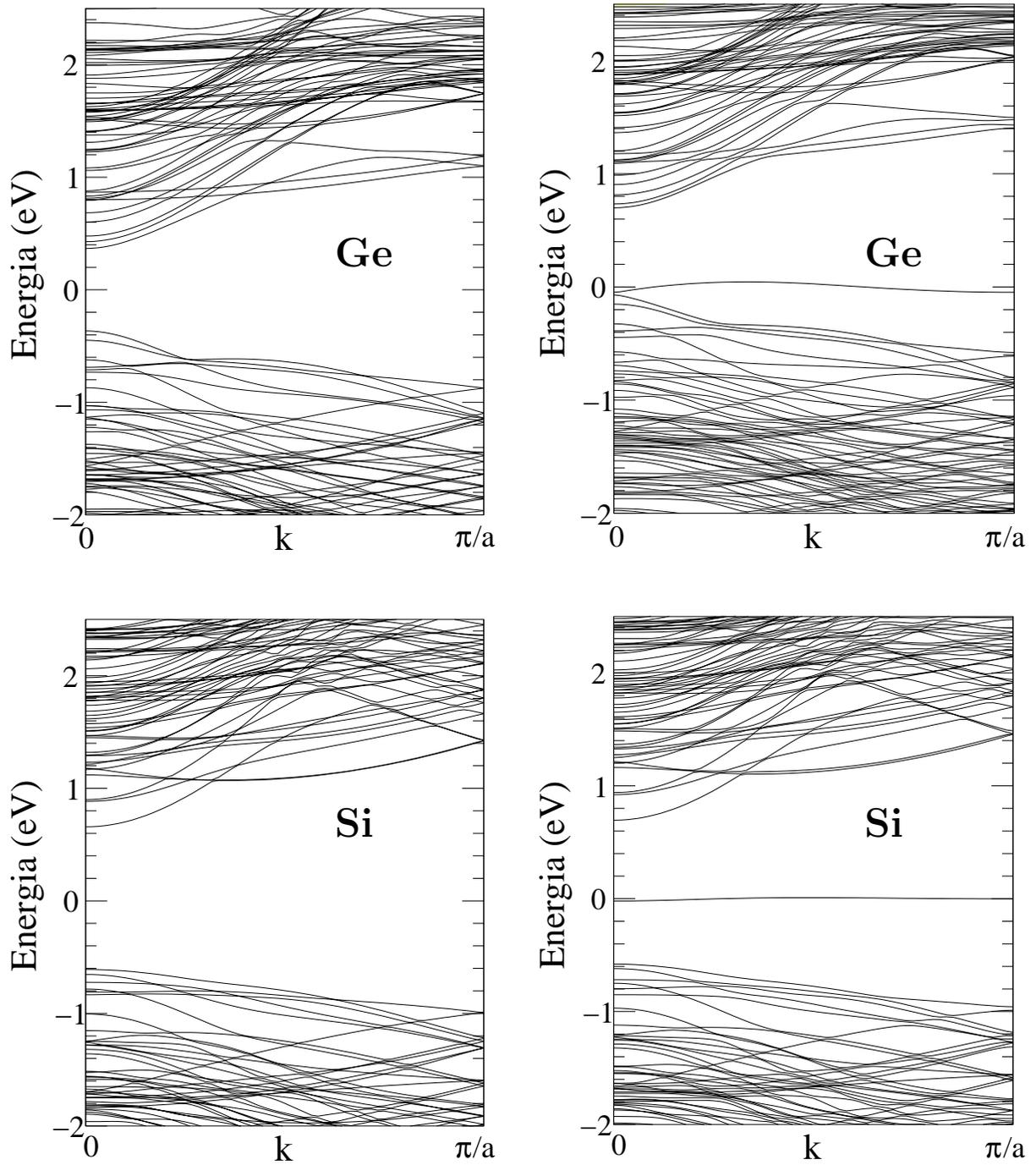


Figura 4.4: Estruturas de faixa eletrônica de nanofios de Si e de Ge perfeitos (lado esquerdo) e nanofios de Si e Ge defectivos (lado direito) com uma ligação pendente (por célula unitária) em suas superfícies. Esses nanofios estão orientados ao longo da direção (110) e possuem diâmetros de ~ 2 nm.

de Si (Ge), considerando $4\mu_{\text{H}} + \mu_{\text{Si}(bulk)} = \mu_{\text{SiH}_4}$ ($4\mu_{\text{H}} + \mu_{\text{Ge}(bulk)} = \mu_{\text{GeH}_4}$). Os resultados estão mostrados na Figura 4.6. Nessa figura notamos que o auto-valor do estado da ligação pendente coincide, dentro de uma precisão de 0,04 eV (0,03 eV) para Si (Ge), com $\varepsilon(+1, -1)$.

Nossos argumentos para a “universalidade” descrita acima serão baseados em vários

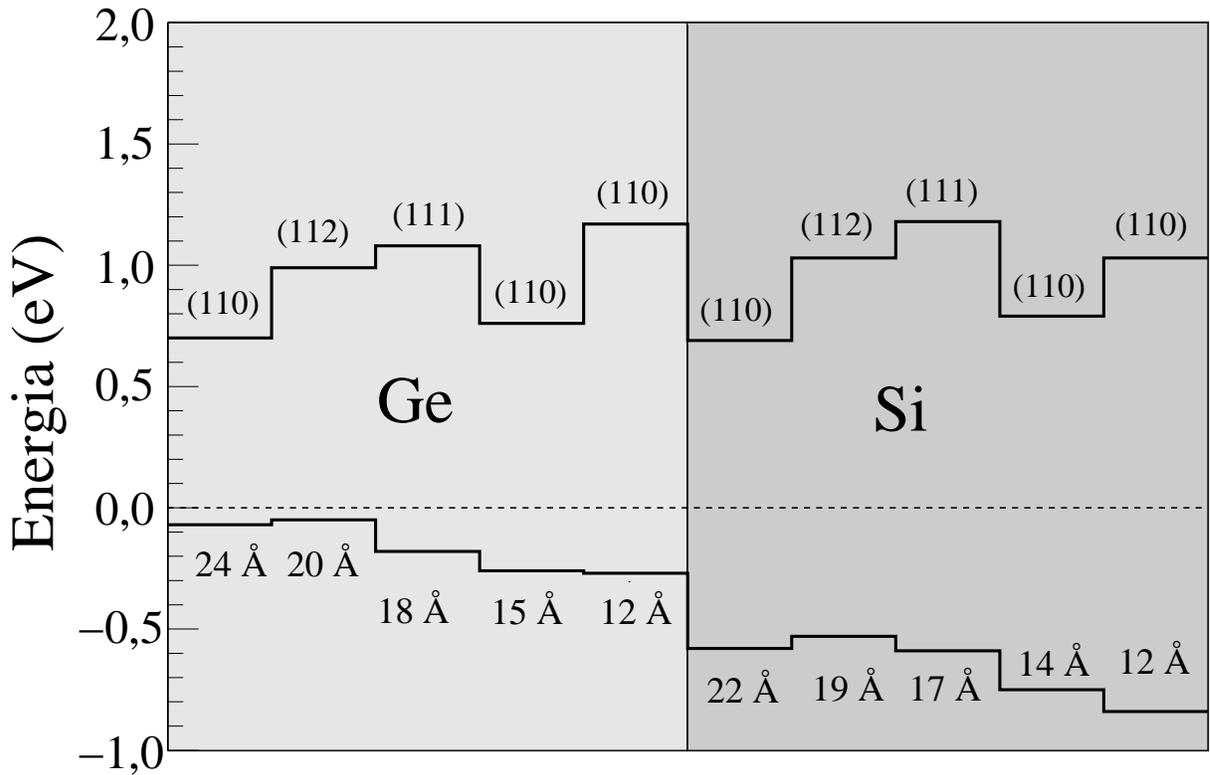


Figura 4.5: Topo da faixa de valência (linha inferior) e fundo da faixa de condução (linha superior) calculados para dez nanofios de Si e de Ge investigados, relativos ao auto-valor do estado da ligação pendente da superfície de cada nanofio. A linha tracejada em $E=0$ corresponde à posição do estado da ligação pendente. A direção do eixo e o diâmetro de cada nanofio também estão indicados na figura.

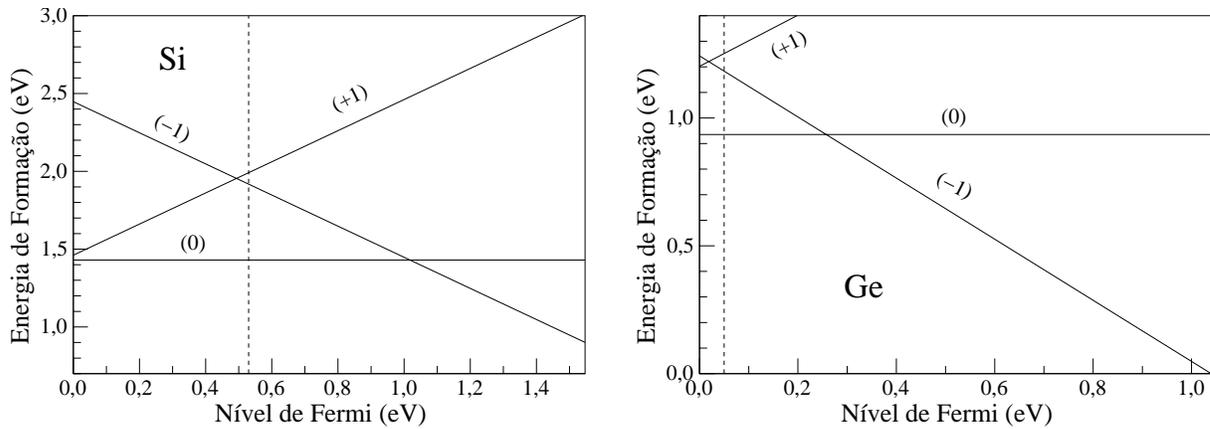


Figura 4.6: Energias de formação de defeitos de vacância de H, em função do nível de Fermi, na superfície de nanofios de Si e de Ge orientados ao longo da direção (112) e com diâmetros de ~ 2 nm. A linha tracejada indica a posição do auto-valor do estado da ligação pendente. Os números entre parênteses indicam o estado de carga do defeito.

cálculos de nanofios de Si/Ge. Primeiramente, vamos considerar a estrutura eletrônica de fios de Si/Ge coaxiais (Figura 4.2) com uma ligação pendente em suas superfícies. A posição do estado da ligação pendente relativa ao topo da faixa de valência, $E_d - E_v$, está indicada na Tabela 4.1. A tabela mostra que $E_d - E_v$ varia de um valor “raso” de 0,13

eV até um valor “profundo” de 0,50 eV, embora as ligações pendentes estejam, em todos os casos, nos átomos de Si da superfície dos nanofios coaxiais. Portanto, uma ligação pendente no átomo de Si não implica necessariamente em um estado profundo. Isso é consistente com recentes observações experimentais de condutividade intrínseca tipo-p em nanofios coaxiais de Ge/Si [55].

Tabela 4.1: Orientação do eixo, diâmetro e faixa do *gap* de energia calculados, e posição do nível de defeito (E_d), relativo ao topo da faixa de valência (E_v), de nanofios coaxiais de Ge/Si (mostrados na Figura 4.2) com um defeito de ligação pendente por célula unitária.

direção	(110)	(112)	(111)	(110)	(110)
Diâmetro	23 Å	19 Å	17 Å	15 Å	12 Å
ΔE_{gap}	1,05	1,40	1,52	1,35	1,67
$(E_d - E_v)$	0,13	0,15	0,29	0,44	0,50

Agora, nós proseguiremos na investigação da natureza dos estados da ligação pendente. Para isso, realizamos um cálculo de um nanofio de Ge com eixo orientado ao longo da direção (110) e com diâmetro de 1,2 nm, no qual um radical GeH de sua superfície foi substituído por um átomo de Si não-passivado. Desse modo, esse é um nanofio de Ge com uma ligação pendente em um átomo de Si substitucional em sua superfície. A estrutura de faixa desse nanofio está mostrada na Figura 4.7, e a seu lado está a estrutura de faixa do correspondente nanofio de Ge com uma ligação pendente padrão, no átomo de Ge. A forte semelhança entre ambas estruturas de faixas mostram que a posição dos estados da ligação pendente depende fracamente (dentro de uma precisão de 0,15 eV) das espécies atômicas (Ge ou Si) com a ligação pendente: o estado da ligação pendente no átomo de Ge está em $E_v + 0,27$ eV e o estado da ligação pendente para o Si está em $E_v + 0,40$ eV. A mesma semelhança (ver Figura 4.8) é observada para um nanofio de Si com eixo orientado ao longo da direção (110) e $D = 1,2$ nm, no qual um radical SiH de sua superfície foi substituído por um átomo de Ge não-passivado: nesse caso, o estado da ligação pendente no átomo de Ge está em $E_v + 0,70$ eV e o estado da ligação pendente no átomo de Si está em $E_v + 0,84$ eV. Esses dois casos demonstram que a posição do nível de energia da ligação pendente depende fracamente, dentro de uma tolerância de 0,15 eV, das espécies atômicas na qual a ligação pendente está localizada, mas ao invés disso depende fortemente da estrutura eletrônica do fio como um todo.

Finalmente, nosso terceiro argumento para a “universalidade” do auto-valor do estado da ligação pendente será baseado em um nanofio com camadas de Si-Ge alternadas, mostrado

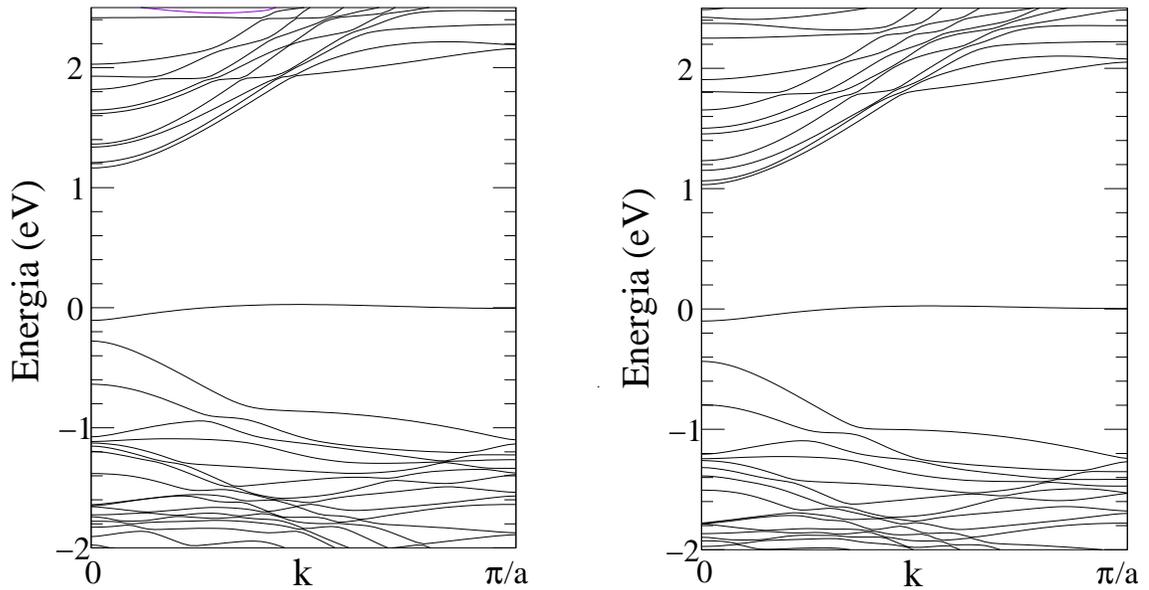


Figura 4.7: Esquerda: Estrutura de faixa calculada para o nanofio de Ge com eixo ao longo da direção (110), com diâmetro de 1,2 nm e com uma ligação pendente no átomo de Ge da superfície. Direita: Estrutura de faixa calculada do mesmo nanofio, porém substituindo o átomo de Ge com a ligação pendente por um átomo de Si. A célula unitária desse nanofio tem comprimento (a) de 8,4 Å.

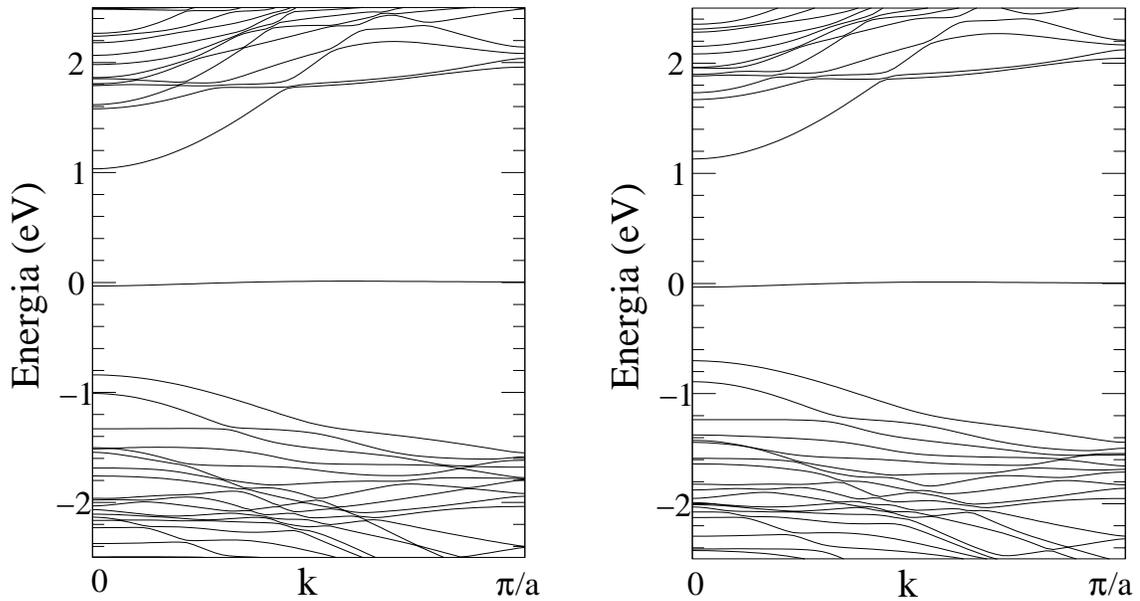


Figura 4.8: Esquerda: Estrutura de faixa calculada para o nanofio de Si com eixo ao longo da direção (110), com diâmetro de 1,2 nm e com uma ligação pendente no átomo de Si da superfície. Direita: Estrutura de faixa calculada para o mesmo nanofio, porém substituindo o átomo de Si com uma ligação pendente por um átomo de Ge. A célula unitária desse nanofio tem comprimento (a) de 7,9 Å.

na Figura 4.3. Nós realizamos dois cálculos separadamente para esse nanofio com uma ligação pendente. No primeiro, removemos um átomo de H de um radical SiH presente em sua superfície. No segundo, removemos um átomo de H do radical GeH de sua superfície. Em ambos os casos, nós colocamos a ligação pendente tão longe quanto possível da interface Si/Ge. As estruturas de faixas resultantes estão mostradas na Figura 4.9.

Novamente, uma notável semelhança é observada em ambas estruturas de faixas: o estado da ligação pendente no átomo de Ge está 0,51 eV acima do topo da faixa de valência, e o estado de ligação pendente no átomo de Si está a 0,59 eV acima do topo da faixa de valência. Conseqüentemente, não somente o átomo com a ligação pendente é irrelevante para a posição (dentro de uma precisão de 0,1 eV) do auto-valor do estado da ligação pendente, mas toda a vizinhança da ligação pendente também é irrelevante. Assim, a única variável em comum entre as ligações pendentes em nanofios de Si e de Ge é a estrutura eletrônica dos nanofios como um todo.

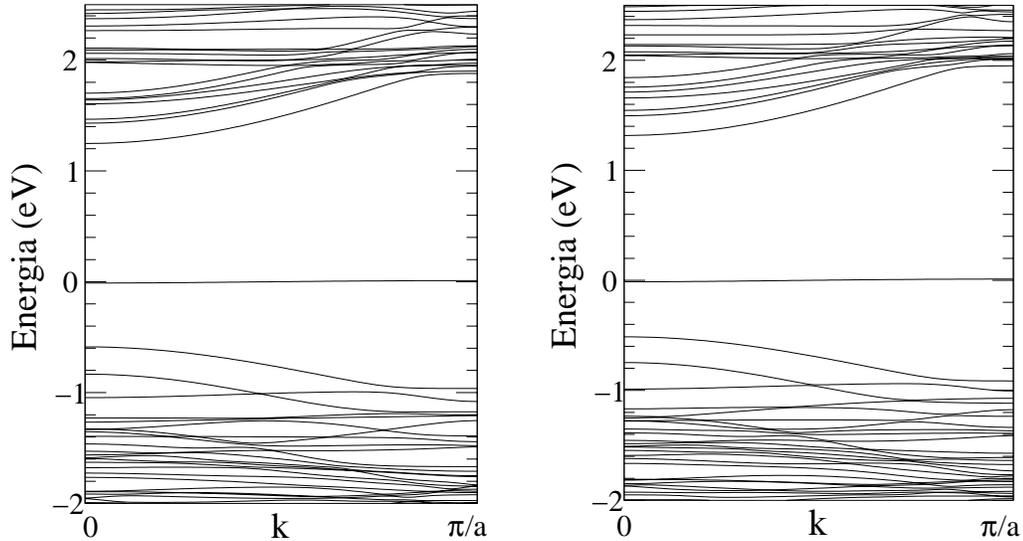


Figura 4.9: Esquerda: Estrutura de faixa calculada do nanofio com camadas de Si-Ge alternadas, mostrado na Figura 4.3, com um átomo de H removido de um átomo de Si da superfície. Direita: o mesmo nanofio, porém com o átomo de H removido de um átomo de Ge da superfície. A célula unitária desse nanofio tem comprimento (a) de 16,2 Å.

Concluimos, portanto, com base nos três argumentos apresentados acima, que os estados da ligação pendentes na superfície dos nanofios fornecem uma referência de energia “universal”, permitindo um alinhamento das faixas entre todos os nanofios. Nesse sentido, Figura 4.5 torna um alinhamento global entre os extremos das faixas dos nanofios calculados, e pode ser usada para prever alinhamentos de faixas para junções de nanofios de Si e de Ge e para junções de fios com diferentes diâmetros e/ou orientações. Nessa perspectiva, Figura 4.5 permite-nos fazer interessantes previsões. Primeiro, pode-se prever que a descontinuidade na faixa de valência em junções de nanofios de Si/Ge serão muito similares, em torno de 0,5 eV, independente do diâmetro e da orientação do fio. Segundo, nas junções de fios de Si/Si e de Ge/Ge de diferentes diâmetros, nós esperamos que a descontinuidade na faixa de valência seja pequena, em contraste, possivelmente, com a

grande descontinuidade na faixa de condução. Nesse sentido, irregularidades no diâmetro de fios de Si ou de Ge provocariam menores perturbações no topo da faixa de valência do que no fundo da faixa de condução.

Conclusões Gerais

As principais conclusões dos trabalhos realizados são as seguintes:

1. Em super-redes de $\text{CaF}_2\text{-BaF}_2$ com camadas tensionadas (livres de discordâncias), mostramos que os defeitos F_i^- e V_F^+ são energeticamente mais estáveis nas camadas de CaF_2 do que nas camadas de BaF_2 e uma separação de carga espacial não deve ocorrer. Entretanto, se um relaxamento da tensão na região de interface das super-redes é permitido, nossos resultados indicam que uma transferência de cargas entre camadas torna-se energeticamente favorável, com F_i^- nas camadas de CaF_2 e V_F^+ nas camadas de BaF_2 . Isso é consistente com as energias de ativação experimentalmente observadas em super-redes [28], ou seja, a energia de ativação a altas temperaturas para a condução iônica em super-redes (0,95 eV) é quase idêntica à energia de migração de interstícios de flúor em CaF_2 (0,92 eV [32]) e diferente daquela em BaF_2 (0,83 eV [33]), e a energia de ativação a baixas temperaturas é de 0,72 eV, que está de acordo com a energia de migração de vacâncias de flúor em BaF_2 (0,75 eV [33]).
2. Em nanofios de Si e de Ge, observamos que nanofios com estrutura de diamante cúbico (cd) são estáveis somente para diâmetros maiores que 1 nm; nanofios mais finos com estrutura cd sofrem consideráveis transformações estruturais em direção a nanofios amorfos. Também propomos um modelo contínuo para explicar a energética de nanofios, com base na competição entre energias de *bulk* e de superfície. De acordo com esse modelo, parametrizado por resultados obtidos por primeiros princípios, nanofios de alta densidade tornam-se mais estáveis que nanofios com estruturas de diamante para diâmetros menores que 1 nm. Isso é consistente com as instabilidades estruturais, mencionadas anteriormente, de nanofios cd. Para diâmetros entre 0,8 e 1 nm, nanofios do tipo fullereno preenchido são os mais estáveis. Para diâmetros ainda menores, observamos que a estrutura hexagonal simples é particularmente estável.
3. No estudo de nanofios passivados com hidrogênio de Si e de Ge com um defeito de ligação pendente, observamos que, no caso de nanofios de Si, os estados eletrônicos

da ligação pendente são localizados e “profundos” no *gap* de energia; entretanto, esses mesmos estados são “rasos” (próximos ao topo da faixa de valência) no caso de nanofios de Ge, mas ainda localizados. Além disso, cálculos do topo da faixa de valência e do fundo da faixa de condução de todos os nanofios de Si e de Ge investigados sugerem que existe um “alinhamento” aproximado dos estados da ligação pendente relativo ao topo da faixa de valência. Nessa tese, apresentamos três fortes argumentos indicando que esse “alinhamento” é associado à estrutura eletrônica do nanofio como um todo e não com as espécies atômicas (Si ou Ge) com a ligação pendente. Desse modo, os estados da ligação pendente na superfície dos nanofios fornecem uma referência de energia “universal”, permitindo um alinhamento das faixas entre todos os nanofios.

Referências

- [1] G. Baym, *Lectures on Quantum Mechanics*, W. A. Benjamin, Massachusetts, 1969.
- [2] A. Szabo e N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Macmillan Publishing CO, 1982.
- [3] N. W. Ashcroft e N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Harcourt Brace College Publishers, 1976.
- [4] P. Hohenberg e W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964); W. Kohn e L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [5] R. M. Martin, *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*, Cambridge University Press, Cambridge, 2004.
- [6] J. D. M. Vianna, A. Fazzio e S. Canuto, *Teoria Quântica de Sólidos*, Editora Livraria da Física, São Paulo, 2004; G. P. Bachelet, D. R. Hamann e M. Schlüter, *Phys. Rev. B* **26**, 4199 (1982).
- [7] J. P. Perdew e A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [8] D. M. Ceperley e B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [9] J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [10] J. C. Phillips e L. Kleinman, *Phys. Rev.* **116**, 287 (1959).
- [11] G. P. Kerker, *J. Phys. C* **13**, L189 (1980).
- [12] N. Troullier e J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [13] D. R. Hamann, M. Schlüter e C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494 (1979).
- [14] S. G. Louie, S. Froyen e M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **26**, 1738 (1982).
- [15] L. Kleinman e D. M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1425 (1982); X. Gonze, R. Stumpf e M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **44**, 8503 (1991).

- [16] R. Saito, G. Dresselhaus e M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, Londres, 1998.
- [17] P. Ordejón, E. Artacho e J. M. Soler, *Phys. Rev. B* **53**, R10441 (1996); D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, E. Artacho e J. M. Soler, *Int. J. of Quantum Chem.* **65**, 453 (1997); J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejón e D. Sánchez-Portal, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 2745 (2002). A metodologia dessas referências está implementada no programa SIESTA, utilizado em nossos estudos.
- [18] J. Junquera, O. Paz, D. Sánchez-Portal e E. Artacho, *Phys. Rev. B* **64**, 235111 (2001).
- [19] O. F. Sankey e D. J. Niklewski, *Phys. Rev. B* **40**, 3979 (1989).
- [20] L. C. Balbás, J. L. Martins e J. M. Soler, *Phys. Rev. B* **64**, 165110 (2001).
- [21] H. J. Monkhorst e J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [22] J. Moreno e J. M. Soler, *Phys. Rev. B* **45**, 13891 (1992).
- [23] W. M. C. Foulkes e R. Haydock, *Phys. Rev. B* **39**, 12520 (1989).
- [24] L. Goodwin, A. J. Skinner e D. G. Pettifor, *Europhys. Lett.* **9**, 701 (1989); e referências internas.
- [25] I. Kwon, R. Biswas, C. Z. Wang, K. M. Ho e C. M. Soukoulis, *Phys. Rev. B* **49**, 7242 (1994).
- [26] M. T. Yin e M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **26**, 3295 (1982).
- [27] X.-P. Li, R. W. Nunes e D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **47**, 10891 (1993); e referências internas.
- [28] N. Sata, N. Y. Jin-Phillipp, K. Eberl e J. Maier, *Solid State Ionics* **154-155**, 497 (2002); N. Sata, K. Eberman, K. Eberl e J. Maier, *Nature* **408**, 946 (2000).
- [29] J. Maier, *Prog. Solid State Chem.* **23**, 171 (1995).
- [30] R. Kagimura, *Dissertação de Mestrado*, UFMG (2002).
- [31] P. Mazur, *Vacuum* **46 (5/6)**, 527 (1995).
- [32] W. Bollmann e R. Reimann, *Phys. Stat. Sol. A* **16**, 187 (1973).
- [33] W. Bollmann, *Phys. Stat. Sol. A* **18**, 313 (1973).

- [34] A. M. Morales e C. M. Lieber, *Science* **279**, 208 (1998).
- [35] H. Z. Zhang *et al*, *App. Phys. Lett.* **73**, 3396 (1998).
- [36] J. D. Holmes *et al*, *Science* **287** , 1471 (2000).
- [37] D. D. D. Ma *et al*, *Science* **299** , 1874 (2003).
- [38] Bjorn Marsen e Klaus Sattler, *Phys. Rev. B* **60**, 11593(1999).
- [39] M. F. Jarrold e V. A. Constant, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2994 (1991).
- [40] J. M. Hunter *et al*, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2063 (1994).
- [41] N. Wang, Z. K. Tang, G. D. Li e J. S. Chen, *Nature* **408** , 50 (2000).
- [42] X. Zhao, Y. Liu, S. Inouie, T. Suzuki, R. O. Jones e Y. Ando, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 125502 (2004).
- [43] C. Cheng, *Phys. Rev. B* **67**, 134109 (2003).
- [44] N. Moll *et al*, *Phys. Rev. B* **52**, 2550 (1995).
- [45] I. Lee e R. M. Martin, *Phys. Rev. B* **56**, 7197 (1997).
- [46] J. P. Perdew, *Electronic Structure of Solids '91*, editado por P. Ziesche e H. Eschrig, Akademik Verlag, Berlim, 1991.
- [47] A. Mujica *et al*, *Rev. Mod. Phys.* **75/3**, 863 (2003); e referências internas.
- [48] K. Gaál-Nagy, P. Pavone e D. Strauch, *Phys. Rev. B* **69**, 134112 (2004); e referências internas.
- [49] Y. Wu *et al*, *Nano Lett.* **4**, 433 (2004).
- [50] Uzi Landman *et al*, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1958 (2000).
- [51] U. Röthlisberger, W. Andreoni e M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 665 (1994).
- [52] Y. Zhao e B. I. Yakobson, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 035501 (2003).
- [53] H. Adhikari *et al*, *App. Phys. Lett.* **87**, 263109 (2005).
- [54] X. Zhao, C. M. Mei, L. Yang e M. Y. Chou, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 236805 (2004).
- [55] W. Lu, J. Xiang, B. P. Timko, Y. Wu e C. Lieber, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **102**, 10046 (2005).

- [56] Y. Wu *et al*, *Nature* **430**, 61 (2004).
- [57] P. G. Piva *et al*, *Nature* **435**, 658 (2005).
- [58] C. G. Van de Walle e J. Neugebauer, *Nature* **423**, 626 (2003).
- [59] J. Tersoff, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 465 (1984); J. Tersoff, *Phys. Rev. B* **30**, 4874 (1984).
- [60] J. F. Janak, *Phys. Rev. B* **18**, 7165 (1978).