SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

PROGRAMA INSTITUCIONAL DE BOLSAS DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA – PIBIC

MÉTODOS COMPUTACIONAIS DE CÁLCULO DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DOS SÓLIDOS BASEADOS NA DFT

CÁLCULO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA DE MATERIAIS CONDUTORES, SEMICONDUTORES E ISOLANTES ELÉTRICOS

Área do conhecimento:

Ciências Exatas e da Terra

Subárea do conhecimento:

Física

Especialidade do conhecimento:

Física da Matéria Condensada

Relatório Final

Período da bolsa: de 08/2018 a 07/2019

Este projeto é desenvolvido com bolsa de iniciação científica

PIBIC/CNPq

Orientador: Adilmo Francisco de Lima

Autor: Lays Bispo Santos

SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO 3

2- OBJETIVOS 4

3- METODOLOGIA 4

3.1 MECÂNICA QUÂNTICA PARA SISTEMAS DE MUITOS CORPOS INTERAGENTES 4

3.2 A DFT 5

3.3 APROXIMAÇÕES DOS POTENCIAIS DE TROCA E CORRELAÇÃO ELETRÔNICOS 8

3.4 ALGUNS MÉTODOS DE CÁLCULO DE ESTRUTURA ELETRÔNICA 10

4- RESULTADOS E DISCUSSÕES 13

4.1 DETALHES DOS CÁLCULOS REALIZADOS NO TRABALHO 13

4.2 ESTRUTURA DE BANDAS 15

4.3 DENSIDADE DE ESTADOS (DOS) 18

4.4 PARÂMETROS DE REDE E MÓDULO DE COMPRESSIBILIDADE 21

6- CONSIDERACÕES FINAIS 23

7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 24

8- OUTRAS ATIVIDADES 26

1- INTRODUÇÃO

Um dos problemas básicos da física da matéria condensada consiste em obter modelos que permitam descrever as diversas propriedades dos sólidos como estruturais, mecânicas, eletrônicas, ópticas e magnéticas. Os modelos teóricos hoje existentes permitem descrever com boa precisão muitas dessas propriedades.

O papel dos métodos computacionais é fazer simulações de materiais e analisar as propriedades calculadas. Essas simulações podem ser feitas através de complexos códigos computacionais que se baseiam na Teoria Quântica e na Física do Estado Sólido. Mais especificamente, na Teoria do Funcional da Densidade (*Density Funcional Theory* -DFT). Na DFT a densidade eletrônica assume o papel da função de onda da Mecânica Quântica como a variável chave.

Entre um dos códigos computacionais bastante utilizado, se destaca o WIEN2k. O método de cálculo de estrutura eletrônica implementado nele é conhecido pela sigla LAPW (*Linear Augmented Plane Wave*). No WIEN2k são implementadas várias aproximações para o funcional de troca e correlação eletrônica como as aproximações LDA (*Local Density Approximation*), GGA (*Generalized Gradient Approximation*), o método LDA+U e funcionais híbridos.

Neste projeto de iniciação científica foi empregado a metodologia de cálculo acima descrita para determinar as propriedades de três sólidos cristalinos dando ênfase na descrição das propriedades de parâmetros de rede, módulo de compressibilidade, estrutura de bandas e densidade de estados de três materiais conhecidos na literatura como o NaCl, TiC e Si. A escolha desses materiais é motivada pelo fato de se tratarem de sistemas simples de serem simulados aplicando a metodologia baseada na DFT. Além disso, suas propriedades estruturais e eletrônicas são bem estabelecidas na literatura. Dessa forma, o estudante poderá avaliar a confiabilidade do método empregado e verificar a precisão dos seus resultados.

2- OBJETIVOS

O presente trabalho teve como principal objetivo estudar a DFT e alguns métodos de cálculo de estrutura eletrônica para analisar as propriedades estruturais e eletrônicas de três sólidos cristalinos utilizando diferentes tipos de funcionais de troca e correlação eletrônica para avaliar o qual melhor descreve as propriedades dos compostos em relação aos resultados experimentais.

3- METODOLOGIA

3.1 Mecânica quântica para sistemas de muitos corpos interagentes

Para a escrita desta subseção, foram utilizadas as referências [1-4].

A equação de Schroedinger independente do tempo para um sistema composto por N elétrons e M núcleos interagentes podem ser dada por:

$$\hat{H}\,\psi\left(\vec{R}_1,\dots\vec{R}_M,\vec{r}_1;\,\sigma_1,\dots,\overrightarrow{r}_{N;}\,\sigma_N\right)=\mathrm{E}\,\psi\left(\vec{R}_1,\dots\vec{R}_M,\vec{r}_1;\,\sigma_1,\dots,\overrightarrow{r}_{N;}\,\sigma_N\right) \qquad (3.1.1)$$

onde a função de onda possui dependência com as coordenadas espaciais dos elétrons ($\vec{r}_N$) e dos núcleos ($\vec{R}_M$), além da dependência com spins eletrônicos (σ_N).

A forma explicita do operador hamiltoniano para um sistema de muitos corpos interagentes fica escrita como:

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2}\sum_i\frac{\nabla^2\vec{R}_i}{M_i}-\frac{\hbar^2}{2}\sum_i\frac{\nabla^2\vec{r}_i}{m_i}-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{i,j}\frac{\nabla^2\vec{r}_i}{m_i}\frac{e^2Z_i}{\left|\vec{R}_j-\vec{r}_i\right|}$$

$$+\frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{\left|\vec{r}_i-\vec{r}_j\right|}+\frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\sum_{i\neq j}\frac{e^2Z_iZ_j}{\left|\vec{R}_j-\vec{R}_i\right|} \qquad (3.1.2)$$

onde o primeiro e o segundo termo do lado esquerdo correspondem a energia cinética dos núcleos e dos elétrons, o terceiro termo é a energia potencial relacionada à interação elétron-elétron, o quarto termo é a interação eletrostática elétron-núcleo e o quinto termo é a interação eletrostática entre núcleo-núcleo. Não se conhece uma forma analítica de resolver 3.1.1 com o hamiltoniano dado na forma 3.1.2. Portanto, para resolver esse problema é necessário adotar aproximações ou simplificações.

Uma das aproximações a ser aplicadas na equação 3.1.2 é a de Born-Oppenheimer, a qual estabelece que o movimento nuclear pode ser estudado separadamente do movimento eletrônico. Isso é permitido porque a massa do núcleo é bem maior que a massa dos elétrons (aproximadamente 2000 vezes) e a sua velocidade é proporcionalmente pequena. Desta forma, os elétrons respondem instantaneamente a qualquer variação das posições dos núcleos e podendo desprezar o movimento nuclear.

Assim, o problema pode ser redefinido como um conjunto de partículas negativas interagindo e se movendo sob o potencial externo U_{ext} com coordenadas nucleares constantes do sistema nuclear.

Depois da aproximação de Borh-Oppeheimer, o hamiltoniano de muitos corpos pode ser transformado em vários hamiltonianos de um único corpo por intermédio das metodologias baseadas nas Teorias de Hartree-Fock ou da DFT.

Na teoria de Hartree-Fock os efeitos da energia cinética de um elétron afetado pelos outros são totalmente desprezados, chamada de efeito de correlação eletrônica, e a interação dos elétrons devido ao seu spin, interação de troca é tratada de forma exata. Já na DFT, ambos os efeitos de troca e correlação eletrônicos são tratados de forma aproximada. Mais detalhes sobre a DFT serão dados na subseção seguinte.

3.2 A DFT

No intuito de resolver problemas que envolvem sistemas que possuem muitas partículas interagentes, como discutidos na subseção anterior, foram criados os métodos de cálculo que tornam prático a solução do problema. Entre os existentes, há aqueles que se baseia na DFT, a qual será abordado nesta subseção. Para a escrita desta subseção, foram realizadas consultas nas referências [5-9].

O funcional energia da densidade de carga na DFT pode ser escrito da seguinte forma:

$$E[\rho] = \int V(\vec{r})\ \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2}\int\int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + G[\rho] \tag{3.2.1}$$

onde o primeiro termo descreve a atração eletrostática entre os elétrons, o segundo termo é do de Hartree e o último termo $G[\rho]$ corresponde ao da energia cinética de um sistema não interagente mais a energia de troca e correlação de um sistema interagente, isto é:

$$G[\rho] = T(\rho) + E_{XC}(\rho) \tag{3.2.2}$$

A DFT foi formalmente estabelecida a partir dos teoremas de Hohemberg e Kohn.

O primeiro teorema descreve que a densidade de carga eletrônica, $\rho(r)$, do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons interagentes é determinada de maneira unívoca, a menos de uma constante aditiva, a partir do potencial externo $V_{ext}(r)$. Para provar esse teorema, admite-se que dois potencias externos resultam na mesma densidade no estado fundamental. Nesse caso, os dois hamiltonianos são definidos pelos dois potenciais e associando-os também a duas funções de onda. Como essa suposição não é verdadeira, então, existe uma correspondência única entre a densidade do estado fundamental e o potencial externo.

O segundo teorema de Hohemberg e Kohn afirma que a energia do estado fundamental corresponde ao menor funcional da energia, obtido a partir da densidade eletrônica exata do estado fundamental. Qualquer densidade diferente levará a uma energia maior do que a

energia do estado fundamental. Este teorema torna possível o uso do princípio variacional para encontrar a densidade de carga do estado fundamental. Existem muitas possibilidades para a densidade eletrônica, porém o problema é resolvido por minimização. Ao encontrar a densidade de carga para a qual a energia é mínima, encontrou-se a densidade do estado fundamental.

Os teoremas não dizem como obter a energia do estado fundamental a partir da densidade de carga do estado fundamental. Ou seja, os teoremas não fornecem uma forma prática de cálculo, foi daí então que Kohn-Sham propuseram suas equações. Elas são equações do tipo Schroedinger para um sistema composto de partículas não interagentes, de modo que a densidade eletrônica seja a mesma do sistema real original composto pelas partículas reais interagentes. As equações de Kohn-Sham são formadas por um potencial externo efetivo no qual as partículas não interagentes se movem, isto é:

$$\hat{H}_{KS}\varphi_i(r) = E\varphi_i(r) \;\leftrightarrow\; \left[-\frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^{\,2} + V_{eff}(r)\right]\varphi_i(r) = E\varphi_i(r) \qquad (3.2.3)$$

Onde $\varphi_i(r)$ são as autofunções de Kohn-Sham e o potencial efetivo (V_{eff}) é:

$$V_{eff}(r) = V(r) + \int \frac{\rho(r)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} + V_{xc}(r) \qquad (3.2.4)$$

A densidade de carga é expressa por:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N} |\varphi_i(r)|^2 \qquad (3.2.5)$$

Substituindo (3.2.5) em (3.2.1), o funcional energia fica descrita como:

$$E[\rho] = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2}\int\int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' - \int \rho(r)\, V_{xc}(r)\mathrm{dr} + E_{xc}(\rho) \qquad (3.2.6)$$

Onde $V_{xc}(r)$ é o potencial de troca e correlação eletrônica.

O método empregado por Kohn-Sham foi exato, mas o fato do funcional de energia de troca e correlação não ser conhecido explicitamente gera a necessidade de aproximações. Nesse sentido, surgiram várias aproximações, entre as mais conhecidas podemos citar a aproximação da densidade local (LDA), aproximação do gradiente generalizado (GGA) e a mais recentemente é a do potencial modificado de Becke e Johnson (mBJ), que serão descritos na subseção seguinte.

3.3 Aproximações dos Potenciais de Troca e Correlação Eletrônicos

A aproximação da densidade local (*local density approximation* - LDA) é considerada a mais simples e uma das mais utilizadas na prática para sistemas que apresentam pequena variação de densidade eletrônica, a energia de troca e correlação nessa aproximação é escrita como:

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r)\, \epsilon_{xc}[\rho(r)]dr \qquad (3.3.1)$$

Onde $\rho(r)$ é a densidade eletrônica no ponto r e $\epsilon_{xc}[\rho(r)]$ é a energia de troca e correlação por partículas de um gás homogêneo de elétrons com densidade ρ.

O termo de troca e correlação eletrônico é dividido em energia de troca por partícula $\epsilon_x(\rho)$ e em correlação eletrônica $\epsilon_c(\rho)$:

$$\epsilon_{xc}^{LDA}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho) \qquad (3.3.2)$$

Essa aproximação é adequada para descrever sistemas onde a densidade eletrônica é aproximadamente uniforme. Ela é baseada em uma lógica local assumindo que a energia de

troca e correlação por elétron em qualquer ponto é igual à energia de troca e correlação de um gás homogêneo de elétrons.

Já a aproximação do gradiente generalizado (*Generalized Gradient approximation - GGA*) busca melhorar a descrição das propriedades de alguns sistemas em relação à aproximação da densidade local. Esse funcional fornece uma melhoria na abordagem do problema da correlação quando estamos tratando sistemas não homogêneos. A energia de troca e correlação é escrito na forma:

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \epsilon_{xc}[\rho(r)], \nabla\rho(r)]\, dr \qquad (3.3.3)$$

No qual, além da densidade eletrônica, temos o gradiente da densidade eletrônica $\nabla\rho(r)$ no ponto *r*, onde a densidade de energia de troca e correlação eletrônica está sendo calculada.

Mais recentemente foi elaborado um potencial de troca e correlação eletrônico conhecido como potencial modificado de Becke e Johnson (mBJ) que melhora a descrição da estrutura eletrônica de compostos semicondutores e isolantes em relação aos funcionais LDA e GGA, os quais subestimam consideravelmente o *band gap* desses materiais.

O potencial de troca mBJ tem a seguinte forma:

$$V_{x,\sigma}^{mBJ}(\vec{r}) = cV_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r}) + (3c-2)\frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{5}{12}}\sqrt{\frac{2t_\sigma(\vec{r})}{\rho_\sigma(\vec{r})}} \qquad (3.3.4)$$

Onde $\rho_\sigma(\vec{r})$ é a densidade eletrônica, $t_\sigma(\vec{r})$ é a densidade de energia cinética de uma partícula com spin σ, $V_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r})$ é o potencial de Becke-Roussel (BR) e *c* é escolhido de forma que dependa linearmente da raiz quadrada da média de $\frac{\vec{\nabla}\rho}{\rho}$.

Uma característica importante do potencial de troca e correlação eletrônica mBJ é que ele não foi desenvolvido na forma de uma derivada funcional, $V_{xc} = \frac{\delta\, E[\rho]}{\delta\rho}$. Isso significa

que a aproximação mBJ não é um funcional energia, logo, os procedimentos de otimização de parâmetros de rede, *bulk módulos* e suas derivadas com relação à pressão não são possíveis.

Desta forma, recomenda-se que as propriedades estruturais sejam calculadas com algum funcional do tipo LDA ou GGA, as quais em geral são bem descritas, exceto para sistemas fortemente correlacionados, para daí então, usar o potencial de troca e correlação mBJ para calcular a estrutura eletrônica e propriedades óticas.

3.4 Alguns métodos de cálculo de estrutura eletrônica

O ponto de partida de uma teoria quântica de materiais é o hamiltoniano de um sistema de muitos elétrons. O primeiro passo para a resolução de problemas com soluções que não são analíticas é usar, por exemplo, a aproximação de Born-Oppenheimer como visto na subseção 3.2. Optando-se por adotar métodos de cálculos baseados na DFT é preciso fazer escolhas apropriadas para os orbitais de Konh-Sham e assim poder resolver o hamiltoniano do sistema de partículas. Esta subseção tratará desse tema e está baseada nas referências [10-13].

As funções de onda das partículas do sistema em estudo serão representadas através de combinações lineares de um número de funções de base e a escolha dessas funções de base determina a precisão e eficiência computacional do método de estrutura eletrônica empregado.

É importante dizer que alguns desses métodos de cálculo de estrutura eletrônica tratam explicitamente todos os elétrons do sistema (por exemplo, os métodos do potencial total) e aqueles que tratam alguns elétrons do sistema de forma aproximada (por exemplo, os métodos baseados em pseudopotênciais)

A função de base do tipo APW (*Augumented Plane Wave*) se baseia no fato de que em regiões distantes dos núcleos, o potencial cristalino é aproximadamente plano, logo, a

solução da equação de Schroedinger pode ser expressa como uma combinação linear de um número razoável de ondas planas. Por outro lado, nas regiões próximas aos núcleos atômicos, o potencial sofre grandes oscilações, e a solução exige uma combinação de um número muito grande de ondas planas. Nesse sentido, adota-se outra forma de representação para função de onda do elétron diferente da onda plana. Assim, nesse tipo de função de base o espaço cristalino é dividido em duas regiões (ver figura 3.4), uma chamada de esfera *muffin-tin* (MT) com raio específico para cada átomo. Nessa região, os elétrons serão descritos por um produto de funções radiais e angulares. A outra região é denominada de região intersticial (I) que corresponde ao espaço entre as esferas MT. Para essa região, os elétrons serão descritos por ondas planas.

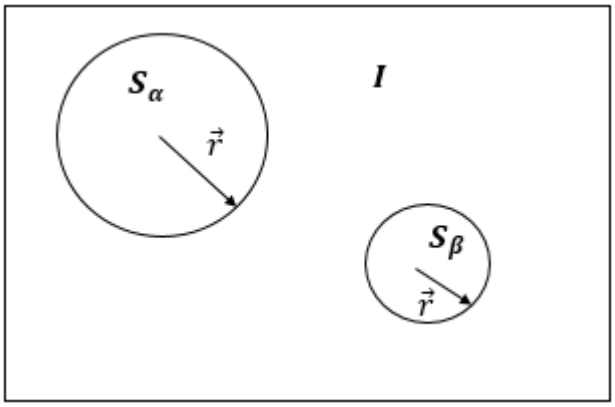

Figura 3.4: Divisão do espaço cristalino em esferas *muffin-tin* (S_α e S_β) e a região intersticial (I).

Considerando o que foi descrito no parágrafo anterior, a base APW é definida como:

$$\phi(\vec{r},E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}}\sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}}\, e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} A_{lm}\, u_l^a\,(r',E) Y_{lm}\,(\theta',\varphi') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \qquad (3.4.1)$$

Onde K é o vetor da rede reciproca, k é o vetor de onda que faz parte da primeira zona de Brillouin, V é o volume da célula unitária no espaço real, $Y_{lm}\,(\theta,\varphi)$ são os harmônicos esféricos e $\vec{r}$ é a posição do átomo. A_{lm} é o coeficiente da expansão e $u_l^a\,(r',E)$ é a solução da parte radial da Schroedinger para um potencial elétrico esfericamente simétrico.

Nota-se que a função de base APW tem uma dependência com uma energia E que não é conhecida. Para contornar essa deficiência da base APW foi criada a função de base do tipo LAPW (*Linear Augumented Plane Wave*). Na região intersticial, a base LAPW é idêntica à da APW, variando apenas na região das esferas MT, a função de base LAPW fica definida por:

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \dfrac{1}{\sqrt{V}}\sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}}\, e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}} & \vec{r}\ \in I \\ \sum_{lm}[A_{lm}\,u_l^a\,(r',E_l^{\propto})+B_{lm}u_l^a\,(r',E_l^{\propto})]Y_{lm}\,(\theta',\varphi') & \vec{r}\ \in\ S_\alpha \end{cases} \qquad (3.4.2)$$

onde B_{lm} surge como um novo coeficiente a ser determinado, pois a função radial foi expandida em uma série de Taylor em torno de uma energia fixa E_0.

Existem três tipos de estados eletrônicos no método de estrutura eletrônica baseado na base do tipo LAPW. São eles: os estados de caroço, semicaroço e de valência. Os estados de caroço são aqueles com energia abaixo de -6,0 Ry e possuem densidades eletrônicas totalmente confinadas nas esferas atômicas. Os estados de semicaroço não possuem as cargas totalmente confinadas nas esferas atômicas, mas uma pequena porcentagem está fora delas e os valores de energia estão entre -1,0 e -6,0 Ry. Os estados da valência são aqueles em que os estados que apresentam uma quantidade de carga significativa fora das esferas atômicas e possuem energia superior a -1 Ry.

4- RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Detalhes dos cálculos realizados no trabalho

Para iniciar os cálculos das propriedades estruturais e eletrônicas dos materiais (NaCl, TiC e Si) foi necessário criar um arquivo de entrada que necessita de informações sobre a rede cristalina do material como: parâmetros de rede, posições dos átomos, grupo espacial cristalográfico, etc. A estrutura cristalina dos três materiais simulados é apresentada na Fig. 4.1:

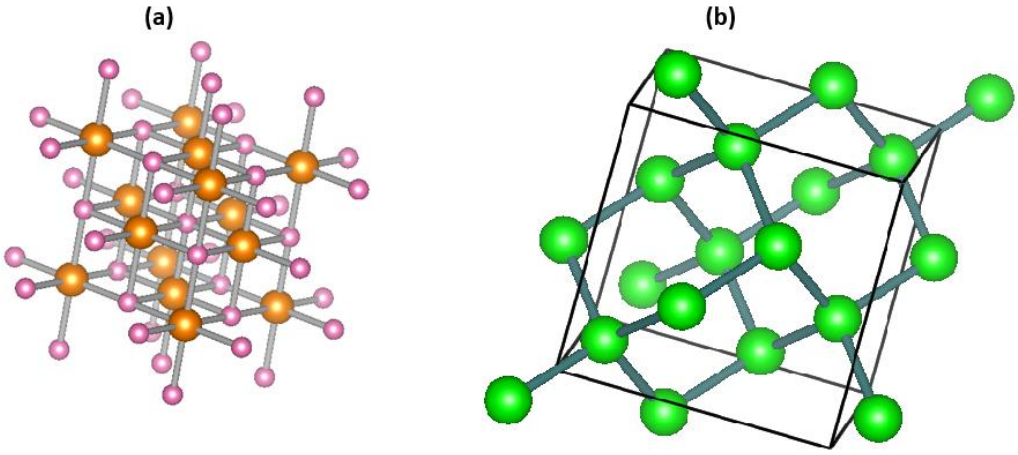

Figura 4.1: Estrutura Cristalina para o (a) TiC e NaCl e (b) Si.

A estrutura cristalina do NaCl e do TiC é cúbica de face centrada. Nessa estrutura cristalina, cada íon possui seis vizinhos mais próximos do tipo oposto. A rede cristalina do Si é de face centrada. A figura mostra as ligações tetraédricas dos átomos de silício na estrutura cristalina do tipo diamante. Cada átomo possui quatro vizinhos mais próximos e doze segundos vizinhos.

Ainda para a inicialização dos cálculos são informados alguns parâmetros de entrada importantes como: as expansões das funções de onda dentro das esferas atômicas representadas pelo termo $lmax$, seu valor adotado foi igual a 10, as expansões de Fourier da densidade de carga caracteriza o termo $Gmax$ com valor adotado igual a 12, e o parâmetro de corte para a expansão das ondas planas na região intersticial, $R_{mt} \times k_{max}$, o qual foi limitado a 7. Todos esses valores adotados representam padrões previamente estabelecidos no código que podem variar algumas unidades. Outro parâmetro de cálculo muito importante que depende dos sistemas e da propriedade a ser determinada é o número de pontos $\vec{k}$. Em nossos cálculos foram utilizados 1000.

Os estados de valências para cada átomo e $R_{mt's}$ estão descritos na tabela 4.1. No intuito de separar os estados eletrônicos de caroço dos estados eletrônicos de valência foi adotada uma energia de corte padrão de -6,0 Ry. Essa é uma estratégia necessária por conta do diferente tratamento dos estados eletrônicos do material no que diz respeito ao tratamento dos efeitos relativísticos.

Tabela 4.1: Estados de valência e raio das esferas *muffiin-tin*

Átomos	Estados de Valência	R_{mt} (u.a)
^{22}Ti	$3d^2\ 4s^2$	2,17
^{6}C	$2s^2 2p^2$	1,77
^{11}Na	$2p^6 3s^1$	2,5
^{17}Cl	$3s^2\ 3p^5$	2,5
^{14}Si	$2p^6\ 3s^2\ 3p^2$	1,8

Após a inicialização dos cálculos, deu-se início ao ciclo autoconsistente. Todos os cálculos foram convergidos com uma precisão na energia total da ordem de 0,0001 Ry. Com os cálculos convergidos, deu-se início ao cálculo das propriedades estruturais e eletrônicas que serão apresentados na próxima subseção.

4.2 Estrutura de Bandas

A figura 5.1 mostra a estrutura de bandas eletrônicas calculadas ao longo de caminhos de alta simetria na primeira zona de Brillouin do material em questão. A figura do NaCl e do Si foram obtidas a partir dos cálculos com a aproximação mBJ, enquanto que a figura do TiC foi obtida dos cálculos com a aproximação GGA. A divisão entre estados ocupados e desocupados é feita no ponto $E_F = 0$ eV, conhecida como Energia de Fermi. Assim é

possível fazer uma análise dos estados ocupados (formado pela banda de valência) e dos estados desocupados (formado pela banda de condução no caso do NaCl e do Si).

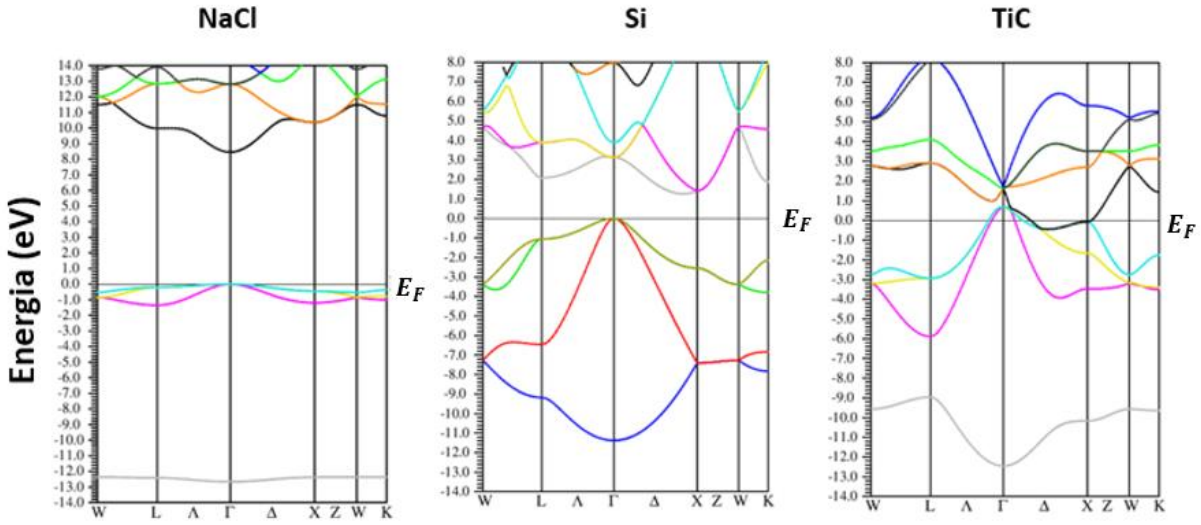

Figura 5.1.1: Estrutura de bandas eletrônicas ao longo dos pontos de alta simetria da zona de Brillouin.

Pode-se observar que na figura da estrutura de bandas do NaCl existe uma ampla lacuna ou *gap* entre estados ocupados e desocupados, com intervalo de 8,4 eV. Esse resultado se compara bem com o valor experimental de 8,6 eV [15]. Nesse composto, portanto, verifica-se que ele tem caráter isolante devido a seu alto valor de energia de *gap*. Nesse sistema, elétrons não podem ser excitados termicamente da banda de valência para a banda de condução.

O Si possui uma energia de *gap* bem menor comparado com o NaCl, definindo assim o Si como sendo um material semicondutor. Nesse material, radiação na faixa da luz visível pode promover elétrons da banda de valência para a banda de condução do material. O valor calculado da energia de gap do Si foi de 1,26 eV que se compara muito bem ao valor determinado experimentalmente (1,17 eV) [15].

Diferente do NaCl e do Si, podemos observar que o TiC não possui nenhuma lacuna de estados em sua estrutura de bandas. Dessa forma, verifica-se que esse material é um condutor elétrico. Nesse caso, os elétrons não possuem dificuldades para transitar de um estado ocupado para um desocupado, ou seja, excitações térmicas são suficientes para realizar transições eletrônicas nesse material.

A tabela 5.1 mostra os valores de energia de *gap* do NaCl e do Si utilizando diferentes aproximações para os potenciais de troca e correlação eletrônica, isto é aproximação da densidade local (LDA), aproximação do gradiente generalizado (GGA) e o potencial modificado de Becke e Johnson (mBJ). Os valores experimentais para as energias de *gap* dos compostos são também mostrados nessa tabela.

Tabela 5.1: Valores de Energia de *Gap* (em eV) para diferentes potenciais de troca e correlação eletrônicas.

Composto	GGA	LDA	mBJ	Exp. [15]
NaCl	5,109	4,698	8,464	8,6
Si	0,656	0,553	1,264	1,17

Quando calculamos a energia de *gap* com as aproximações GGA e LDA, obtivemos valores muito abaixo ao que se observa experimentalmente. Porém, verifica-se que com a GGA a energia de *gap* é um pouco melhor em relação ao cálculo coma LDA. Enquanto que o potencial mBJ traz resultados com excelente concordância com o experimental [15]. Portando, com a aproximação mBJ pode-se obter a energia de *gap* de materiais semicondutores e isolantes em excelente concordância com resultados experimentais.

4.3 Densidade de estados (DOS)

A densidade de estados do NaCl e do Si foram calculadas utilizando o potencial de troca e correlação mBJ assim como foi feito para o caso das estruturas de bandas. Isso porque, com a aproximação mBJ a estrutura eletrônica desses materiais são melhores descritas em relação a possíveis resultados experimentais. No caso TiC, por se tratar de um sistema metálico, utilizamos os cálculos a partir da aproximação GGA, tendo em vista que não existe problema com erros associados a energia de gap como ocorre para sistemas semicondutores (Ex. Si) e isolantes (Ex. NaCl).

A figura 5.2.1 mostra a densidade de estados (DOS) total NaCl, a DOS por átomos (Na e Cl) e por orbital de cada um desses átomos também é mostrada. Assim como para a estrutura de bandas, o zero da energia é referente ao nível de Fermi, E_F.

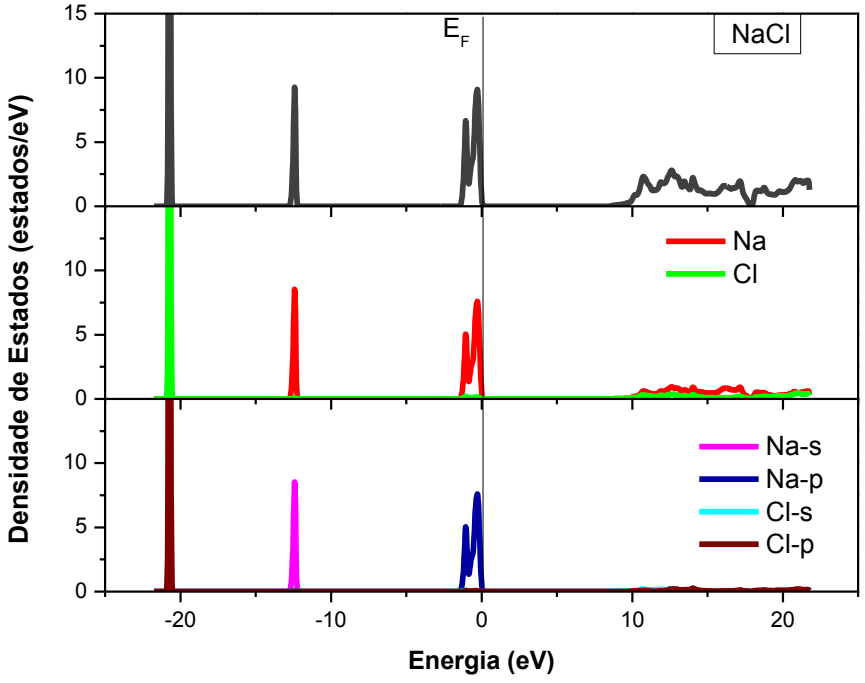

Figura 5.2.1 Densidade de Estados do NaCl.

A análise da Fig. 5.2.1 permite determinar a predominância atômica e orbital em cada bloco de estados de energia no intervalo mostrado. A região abaixo do nível de Fermi compreendida entre (-21 a -20) eV é formada por orbitais do tipo “p" do átomo de Cl, enquanto que os estados próximos a banda de valência com intervalo de energia de (-3 a 0) eV é formada por orbitais do tipo “p” do átomo de Na. Entre essas duas bandas, no intervalo de energia de (-15 a 10) eV, há estados devido aos orbitais “s” do Na. A banda de condução do NaCl é formada por uma mistura de estados dos átomos de Na e Cl.

A figura 5.2.2 mostra a DOS do Si. As bandas referentes aos estados de valência e condução foram determinadas em um intervalo de energia de -14 a 14 eV. Observa-se nos blocos de energia na banda de valência que predominam os orbitais “s” no intervalo de -12 a -4 eV. Porém, no topo banda de valência, compreendido entre as energias de -4 a 0 eV, verifica-se a influência maior do orbital “p”. A banda de condução é constituída pela mistura dos orbitais “s” e “p” do átomo de Si, mas com predomínio dos orbitais do tipo “p”. Esses resultados mostram que na estrutura eletrônica do Si ocorre de fato a famosa hibridização do tipo sp^3 como discutido nos livros de química básica devido à estrutura local tetraédrica do Si na sua estrutura cristalina.

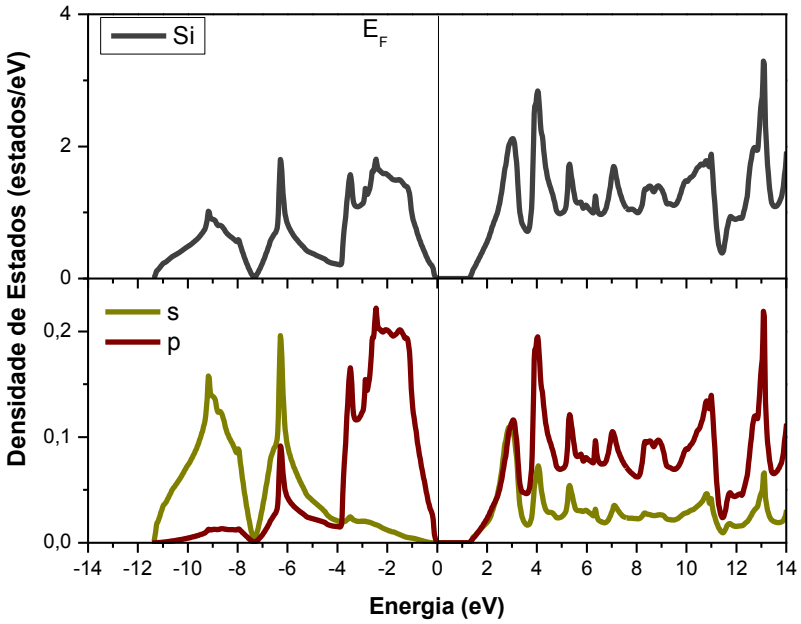

Figura 5.2.2: Densidade de estados do Si.

A figura 5.2.3 mostra a DOS do TiC. As bandas referentes aos estados de valência e condução foram determinadas em um intervalo de energia de -16 a 10 eV. O estudo de caráter atômico e orbital da figura 5.2.3 mostra blocos de energia abaixo do nível de Fermi no intervalo de energia de -11 a -9 relacionados aos orbitais “s” do átomo de carbono e bem próximo a banda de valência, entre -5 e 0 eV, há uma predominância do orbital “p” também do átomo de carbono. Logo, verifica-se que acima do nível de Fermi há uma maior influência do átomo de titânio que não foi destacado na banda de valência, observamos uma mistura dos orbitais “s” e “d” onde o orbital “d” se sobressai em relação ao orbital “s” do átomo de titânio.

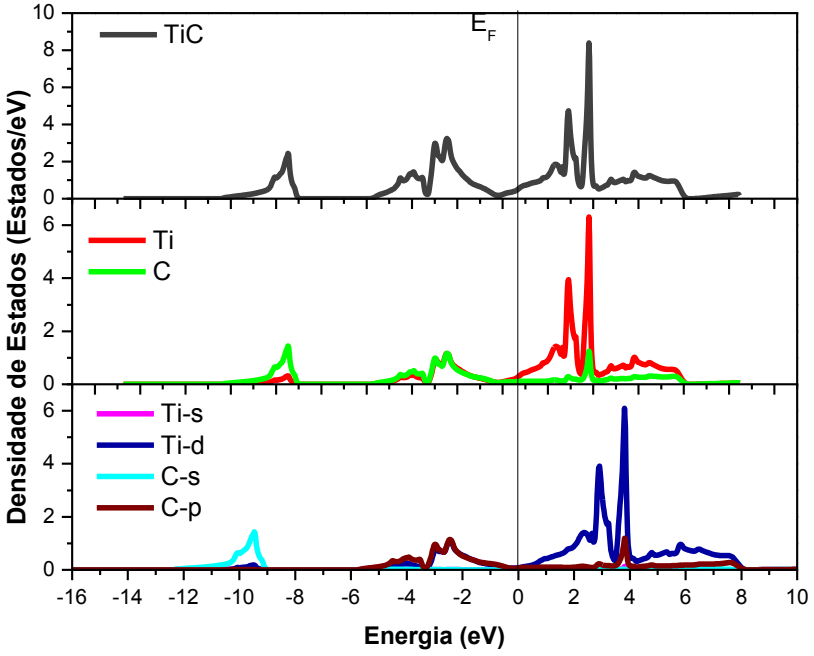

Figura 5.2.3: Densidade de estados do TiC.

4.4 Parâmetros de rede e módulo de compressibilidade

A tabela 5.3.1 mostra o resultado para o cálculo dos parâmetros de rede (*a*) da célula unitária dos três compostos estudados e os valores obtidos para os seus módulos de compressibilidade (*B*). Os resultados são obtidos com diferentes aproximações para o funcional de troca e correlação eletrônica (LDA e GGA). Resultados experimentais obtidos na literatura são apresentados na última coluna da tabela.

Tabela 5.3.1: Parâmetro de rede (*a*) e módulos de compressibilidade (B) dos três materiais estudados (NaCl, Si e TiC)

calculados a partir dos funcionais de troca e correlação eletrônica LDA e GGA.

		GGA	LDA	Exp.
NaCl	*a* (a.u.)	10,783	10,358	10,6[(a)]
	B (GPa)	24,6	33,0	26,6[(a)]
Si	*a* (a.u.)	10,338	10,209	10,2[(b)]
	B (GPa)	88,4	97,0	88,7[(b)]
TiC	*a* (a.u.)	8,178	8,079	8,1[(c)]
	B (GPa)	251,9	323,1	242[(c)]

[a]Referência [16]

[b]Referência [17]

[c]Referência [18]

Analisando os valores obtidos dos parâmetros de rede descritos na tabela 5.3.1 observa-se que o funcional de troca e correlação que melhor descreve o parâmetro de rede do NaCl é o GGA. A variação percentual foi de 1,36% em relação ao resultado experimental [16]. O resultado do parâmetro de rede do NaCl obtido com a aproximação LDA apresenta uma variação de 2,64% se comparado ao valor experimental. O Si apresenta um parâmetro de rede de valor teórico com a aproximação GGA tal que a variação percentual é de 0,75% comparado ao valor experimental [17]. Porém, com a aproximação LDA a margem de erro foi menor, ficando no valor de 0,5%. Para o TiC obtivemos um resultado muito bom com o potencial GGA, cuja variação percentual foi de apenas 0,04% em relação ao valor experimental. No entanto, o potencial LDA apresentou 1,23% de variação em relação ao experimental.

Em relação ao módulo de compressibilidade ou *bulk modulus*, o qual descreve um a propriedade de elasticidade volumétrica do material, isto é, a tendência que o material possui em se deformar em todas as direções quando uniformemente carregado em todas as direções (hidrostaticamente). Ele é definido como a razão entre a tensão volumétrica e a deformação volumétrica, ou seja:

$$B = -V\frac{\partial P}{\partial V}$$

Analisando o quanto os três materiais podem ser comprimidos pela descrição na tabela 5.3.1, verificamos que o potencial de troca e correlação que melhor descreve os sistemas é o GGA, destacando que obtivemos melhor aproximação para o Si com variação percentual de 0,31% em relação ao resultado experimental [18], em seguida o TiC com 4,12% em relação ao valor experimental [19] e 7,36 para o NaCl se comparado ao experimental.

6- CONSIDERACÕES FINAIS

No intuito de aplicar métodos de cálculo de estrutura eletrônica baseados na DFT implementado no código computacional WIEN2k, estudou-se os parâmetros de rede, o módulo de compressibilidade, a estrutura de bandas e a densidade eletrônica de três materiais com propriedades eletrônicas distintas como o NaCl (isolante), o TiC (metálico) e o Si (semicondutor) empregando três diferentes funcionais de troca e correlação eletrônica.

Calculou-se a densidade de estados, a qual pode determinar a predominância atômica e orbital em cada bloco de energia nos compostos em questão. Também foi calculada a estrutura de bandas das quais se verificou que o NaCl tem um grande *gap* de energia, caracterizando o material como isolante, o Si, por sua vez, tem energia de *gap* inferior ao NaCl, identificando o Si como um material semicondutor. Por fim, o TiC consiste em um composto metálico. Para a análise dessas propriedades, verificou-se que é necessária a aproximação denominada mBJ, tendo em vista que se adotada as aproximações LDA e GGA, a energia de *gap* pode ser bastante subestimada em relação aos resultados experimentais.

Para as propriedades relacionadas com os parâmetros de rede e o módulo de compressibilidade dos matérias, verifica-se que o funcional de troca e correlação que melhor descreveu os três sistemas foi baseado na aproximação GGA.

O estudo realizado neste projeto de iniciação científica serviu de base para o estudante adquirir conhecimentos teóricos e práticos necessários para que no futuro possa investir em estudos de sistemas e propriedades mais que sejam de interesse para pesquisa científica da atualidade.

7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Almeida, B. W.; Santos, F. H. **Modelos teóricos para a compreensão da estrutura da matéria**. Disponível em: <http://qnesc.sbq.org.br/online/cadernos/04/mod-teor.pdf> Acesso em: 10/08/2018

[2] EISBERG, R.; RESNICK, R.. **Física Quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas**, Elsevier, Rio de Janeiro,1979.

[3] Neto, J. G. **Modelo atômico de Sommerfeld**. Disponível em: <https://www.infoescola.com/quimica/modelo-atomico-de-sommerfeld/> Acesso dia: 17/01/2019

[4] GRIFFITHS, D J. **Mecânica quântica 2*e***. São Paulo: ed. ABDR, 2011.

[5] MARCHIORI, C, F, N. **Estrutura Eletrônica de Moléculas Orgânicas**. Disponível em: < http://fisica.ufpr.br/grad/estrutura-eletronica.pdf > Acesso em: 09/10/ 2018.

[6] BARIERLE, R, J; ROSSO, E F. **Métodos de cálculo de estrutura eletrônica de materiais nanoestruturados**: CIÊNCIA E NATURA, v.29,2007, ed. Especial: III Escola de Inverno de Física. Disponível em: < https://periodicos.ufsm.br/cienciaenatura/article/view/9711/5818> Acesso em: 09/10/ 2018.

[7] MORGON, Nelson H. CUSODIO, Rogério. **Teoria do funcional da densidade**. Química nova, v. 18. Disponível em: < http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol18No1_44_v18_n1_10.pdf > Acesso em: 09/10/ 2018.

[8] SANTOS, C. **Análise Teórica das Propriedades Estruturais, Eletrônicas, Energéticas e Ópticas dos Defeitos Substitucionais Cu e Ag no composto $L_{i_2}B_4O_7$.** 2018. 95 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2018.

[9] **Teoria do funcional da densidade** Disponível em < https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/16578/16578_3.PDF> Acesso em: 02/01/2019.

[10] Young, Huh D. FREEDMAM Roger A. **Física IV: ótica e física moderna**. 12ª ed. São Paulo: Adddison Wesley, 2019.

[11] Kittel, Charles. **Introdução à Física do Estado Sólido**. 8ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.

[12] LIMA, Adilmo F. **ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E ÓPTICAS DE TRÊS MATERIAIS DIELÉTRICOS: Bi4Ge3O12**

(BGO), Bi12TiO20 (BTO) E LiAlSi2O6. 2010. 87 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2010.

[13] HAFNER, J. **Atomic – Scale Computational Materials Science**. Acta Mater. 48(2000) 71- 92. Viena. 2000. Disponível em: < https://pdfs.semanticscholar.org/b838/838ee28d97bc0bc5013bf2b05ec6c1b9d825.pdf > Acesso em: 14/12/2018.

[14] guia do WIEN2k disponível em: <http://susi.theochem.tuwien.ac.at/reg_user/textbooks/usersguide.pdf > Acesso em 17/04/2019

[15] Tran, F.; Blaha, P. **Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potencial**. In: Physical Review Letters PRL 102, 226401, 2009, Viana.

[16] Bo Li; Michaelides A.; Scheffler1 M. **Density functional theory study of flat and stepped NaCl(001).** Physical Review B **76**, 075401, 2007, Londres.

[17] Ziambaras E. Schroder E.**; Theory for structure and bulk-modulus determination. Chalmers Applied**. Physics Reports 2001–6, Gotemburgo.

[18] Marques L. S. A.; Fernandes A. C.; Vaz F.; Ramos M. M. D.; **Influence of Oxygen Addition on the Structural and Elastic Properties of TiC Thin Films.** Plasma Processes and Polymers 2007, Weinheim.

8- OUTRAS ATIVIDADES

Não houve atividades extras além das previstas no projeto de iniciação científico aprovado para o referido período.