



Universidade Federal de Sergipe

Centro de Ciências Exatas e Tecnologia

Departamento de Física

WALACE FERREIRA MACEDO DA SILVA

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E
ELETRÔNICAS DE SEMICONDUTORES (GaAs,
SiC e Si) VIA TEORIA DO FUNCIONAL DA
DENSIDADE (DFT)**

Orientador: Prof. Dr. Milan Lalic



Universidade Federal de Sergipe

Centro de Ciências Exatas e Tecnologia

Departamento de Física

WALACE FERREIRA MACEDO DA SILVA

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E
ELETRÔNICAS DE SEMICONDUTORES (GaAs, SiC
e Si) VIA TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE
(DFT)**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe, como requisito parcial para a obtenção do título de Licenciatura em Física.

Orientador: Prof. Dr. Milan Lalic

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao SENHOR por sua bondade em me permitir cursar e concluir o curso. Por ter me abençoado com todas as bênçãos não só espirituais, mas materiais em Cristo, meu Senhor.

Agradeço aos meus amados pais, Ailton Macedo e Avani Macedo, que sempre zelaram por minha vida, principalmente com relação aos meus estudos. De forma igual, ao meu querido “mão” (Weydson) que tanto cuida de mim, juntamente com minha “cunha”, Gleica. A minha família Ferreira e Macedo, especialmente tia Kinha e tia Ângela, meus sinceros agradecimentos por tamanho carinho por seu sobrinho.

Agradeço aos meus bons amigos que fiz durante meus anos de graduação e a minha turma, em especial, Fernando Ramos e Jadson Ferreira.

Um profundo obrigado aos meus amigos e irmãos da minha querida igreja Presbiteriana (IPA) que me acolheram nesses anos de estadia em Aracaju e me possibilitaram ter uma vida mais leve, com boas risadas. Em especial, Fernando Prado, Áurea P., Fernanda P., Lúcia P., e André P.

Não posso deixar de agradecer aos caras que mais me fizeram rir durante esse tempo: Gabriel Lima, Erivelton Santos e Lincoln Gama. Meus sinceros agradecimentos.

Agradeço imensamente ao Dr. Milan Lalic que não somente aceitou ser meu orientador nesta pesquisa, como se mostrou imensamente paciente. Não diferente, ao meu amigo Gilvan Pirôpo que incansavelmente me ensinava sobre DFT e ainda me oferecia café com bolo.

Por fim, ao meu grande amor, minha esposa, Vitória Macedo. Que desde o dia que nos conhecemos vem me ajudando, me fortalecendo e incentivando nos meus momentos de maiores incertezas. Muito obrigado por seu cuidado e amor.

Obrigado a todos. Obrigado Senhor, por todos.

RESUMO

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) é uma ferramenta computacional poderosa e amplamente utilizada para investigar as propriedades de materiais em nível atômico. Sua capacidade de fornecer informações detalhadas sobre a estrutura eletrônica e outras propriedades físicas dos materiais a torna uma ferramenta indispensável na ciência dos materiais e na física do estado sólido. O objetivo deste trabalho foi determinar as propriedades estruturais e eletrônicas de alguns semicondutores. A combinação de habilidades técnicas em Linux/UNIX e Fortran 90, com o treinamento específico no software Wien2K, permitiu realizar simulações precisas e abrangentes no estudo avançado da física de materiais. O treinamento incluiu simulação e otimização da estrutura cristalina de materiais semicondutores (Si, SiC e GaAs), cálculo autoconsistente de suas estruturas eletrônicas, além de análise e interpretação dos resultados obtidos. Foram comparados diferentes funcionais de troca e correlação, incluindo a Aproximação de Densidade Local (LDA), a Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA) parametrizada por Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE-GGA) e sua modificação para sólidos (GGA-PBESOL). Os resultados obtidos mostraram boa concordância com os valores encontrados na literatura em relação aos parâmetros de rede e propriedades eletrônicas. No entanto, para uma previsão mais precisa do *bandgap*, foi necessária a introdução da correção do potencial modificado de Becke e Johnson (mBJ) em alguns compostos, resultando em valores mais próximos dos experimentais.

Palavras-chave: DFT; Semicondutores; Wien2K; Estados eletrônicos.

ABSTRACT

Density Functional Theory (DFT) is a powerful and widely used computational tool for investigating the properties of materials at the atomic level. Its ability to provide detailed information about the electronic structure and other physical properties of materials makes it an indispensable tool in materials science and solid-state physics. The aim of this work was to determine the structural and electronic properties of some semiconductors. The combination of technical skills in Linux/UNIX and Fortran 90, along with specific training in the Wien2k software, enabled accurate and comprehensive simulations in the advanced study of materials physics. The training included the simulation and optimization of the crystalline structure of semiconductor materials (Si, SiC, and GaAs), self-consistent calculation of their electronic structures, as well as analysis and interpretation of the obtained results. Different exchange-correlation functionals were compared, including the Local Density Approximation (LDA), the Generalized Gradient Approximation (GGA) parametrized by Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE-GGA), and its solid-state modification (GGA-PBESOL). The results obtained showed good agreement with values found in the literature regarding lattice parameters and electronic properties. However, for a more accurate prediction of the bandgap, it was necessary to introduce the modified Becke-Johnson (mBJ) potential correction in some compounds, resulting in values closer to the experimental ones.

Keywords: DFT; Semiconductors; Wien2k; Electronic states.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	11
2.1 Problema quântico de muitos corpos.....	11
2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer.....	12
2.3 Teoria Funcional da Densidade (DFT)	14
2.4 Teoremas de Hohenberg e Kohn	14
2.5 Formalismo de Kohn-Sham	17
2.6 Funcionais de Troca e Correlação	20
2.7 Aproximação da Densidade Local (LDA)	20
2.7 Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA)	21
2.8 Potencial modificado de Becke-Johnson (mBJ)	21
2.9 Funções de Base	22
2.10 Código WIEN2K	23
3 METODOLOGIA	27
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	28
4.1 Determinação dos parâmetros estruturais.....	32
4.1.1 Parâmetros de rede	32
4.1.2 <i>Bulk Modulus</i>	35
4.2 Densidade dos Estados (DOS) eletrônicos	36
4.3 Estrutura de Bandas	40
5 CONCLUSÕES	43
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	45

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** Fluxograma ilustrando o ciclo autoconsistente (SCF) para solução das equações de Kohn-Sham.
- Figura 2** Fluxograma do processo de inicialização e do ciclo autoconsistente (SCF) no Wien2k, destacando os módulos principais e o procedimento de verificação de convergência.
- Figura 3** Célula unitária dos compostos (a) GaAs, (b) SiC e (c) Si.
- Figura 4** Gráfico energia versus volume dos compostos GaAs, SiC e Si após relaxamento e otimização com o funcional GGA-PBE.
- Figura 5** Densidade total de estados (TDOS) e densidade parcial de estados (PDOS) do arsenieto de gálio (GaAs). A linha tracejada vermelha indica a energia de Fermi (EF), posicionada em 0 eV.
- Figura 6** Densidade total de estados (TDOS) e densidade parcial de estados (PDOS) do carbeto de silício (SiC). A linha tracejada vermelha indica a energia de Fermi (EF), posicionada em 0 eV.
- Figura 7** Densidade total de estados (TDOS) e densidade parcial de estados (PDOS) do silício (Si). A linha tracejada vermelha indica a energia de Fermi (EF), posicionada em 0 eV.
- Figura 8** Estrutura do arsenieto de gálio (GaAs) calculada com o potencial mBJ-New. À esquerda, bandas ao longo dos principais pontos da zona de Brillouin; à direita, detalhe do gap eletrônico ($\sim 1,64$ eV). A energia de Fermi está em 0 eV.
- Figura 9** Estrutura de bandas do carbeto de silício (SiC) calculada com o potencial mBJ-New. À esquerda, bandas ao longo dos principais pontos da zona de Brillouin; à direita, detalhe do gap eletrônico ($\sim 2,1$ eV). A energia de Fermi está em 0 eV.

Figura 10

Estrutura de bandas do silício (Si) calculada com o potencial mBJ-New. À esquerda, bandas ao longo dos principais pontos da zona de Brillouin; à direita, detalhe do gap eletrônico ($\sim 0,9$ eV). A energia de Fermi está em 0 eV.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Raios das esferas atômicas RMT (em unidades atômicas) e Estados eletrônicos de valência dos átomos de Silício, Carbono, Gálio e Arsênio.
Tabela 2	Valores correspondentes ao mínimo de energia para os compostos arsenieto de gálio, carbeto de silício e silício.
Tabela 3	Parâmetros de rede a do arsenieto de gálio calculados utilizando os funcionais LDA, PBE e PBESOL, comparados ao valor experimental.
Tabela 4	Parâmetros de rede a do carbeto de silício calculados utilizando os funcionais LDA, PBE e PBESOL, comparados ao valor experimental.
Tabela 5	Parâmetros de rede a do silício calculados utilizando os funcionais LDA, PBE e PBESOL, comparados ao valor experimental.
Tabela 6	Valores do <i>bulk modulus</i> para os compostos de arsenieto de gálio, carbeto de silício e silício.
Tabela 7	<i>Band gaps</i> dos compostos GaAs, SiC, Si calculados com os funcionais LDA, PBE e PBESol, e com potenciais mBJ-O, mBJ-New e BJ. Os resultados são comparados com valores experimentais.

LISTA DE SIGLAS

APW	Ondas Planas Aumentadas
BJ	Potencial de Becke–Johnson
CIF	Arquivo de informações cristalográficas
DFT	Teoria Funcional da Densidade
FP-LAPW	Onda Plana Aumentada Linearizada com Potencial Total
GaAs	Arsenieto de Gálio
GGA	Aproximação do Gradiente Generalizado
LAPW	Ondas Planas Aumentadas Linearizadas
LDA	Aproximação da Densidade Local
mBJ	Potencial modificado de Becke–Johnson
PBE	Funcional de Perdew–Burke–Ernzerhof
PBESol	PBE para sólidos
PDOS	Densidade parcial dos estados
PW	Ondas planas
RMT	Raio de Muffin-tin
SCF	Ciclo autoconsistente
Si	Silício
SiC	Carbeto de Silício
TDOS	Densidade total dos estados

1. INTRODUÇÃO

A busca incessante por aprimoramento, refinamento e progresso tecnológico é uma característica que tem acompanhado a humanidade ao longo das diversas eras da história. Essa busca persiste atualmente, e, para que seja bem-sucedida, faz-se necessário o estudo dos materiais e de suas propriedades. Contudo, essa jornada de investigação encontra uma barreira significativa na complexidade intrínseca do estudo desses materiais, que envolve a análise minuciosa de suas propriedades e comportamentos. A título de exemplo, pode-se citar a construção de placas fotovoltaicas, que requerem materiais com alto coeficiente de absorção na região do espectro solar, além de possuírem um gap de energia direto. Esse tipo de gap facilita a transição dos elétrons da banda de valência para a banda de condução, otimizando a conversão da luz solar em energia elétrica (Santos, 2023). Encontrar materiais com essas características só é possível por meio do estudo de suas propriedades no nível atômico.

A física da matéria condensada concentra-se na investigação detalhada dos sólidos, explorando suas redes cristalinas, arranjos atômicos e configurações eletrônicas. Para uma compreensão aprofundada desses sólidos e de suas propriedades ópticas, mecânicas e magnéticas, recorre-se à abordagem da Teoria Funcional da Densidade (DFT), que tem sido indispensável para os cientistas na modelagem computacional, por se mostrar bem-sucedida nos cálculos dessas propriedades. Essa teoria nasce dos teoremas de Hohenberg-Kohn (Kohn, 1998), oferecendo uma descrição do comportamento quântico de átomos e moléculas (Sholl; Steckel, 2009), utilizando cálculos de primeiros princípios, *ab initio* (van Mourik; Buhl; Gageot, s.d).

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT), destaca-se como uma ferramenta poderosa ao enfrentar o desafio dos muitos corpos interagentes na equação de Schrödinger não relativística (Burke; Wagner, 2013). Nesse enfoque, um conjunto de equações, representativas de elétrons individuais, é resolvido por meio de um ciclo (Hohenberg; Kohn, 1964). Vale ressaltar o uso frequente de funcionais envolvidos na teoria da DFT, que são funções capazes de processar outras funções como argumentos. Daí o nome "Teoria Funcional da Densidade", pois, segundo a teoria, todos os observáveis físicos, incluindo a energia do sistema envolvido,

são determinados a partir da densidade eletrônica (Sholl; Steckel, 2009), que por sua vez é uma função da posição do elétron. Embora a DFT seja uma teoria exata, para aplicá-la na prática, os efeitos de corpos interagentes concentrados no funcional de troca e correlação precisam ser aproximados. Portanto, para obter os resultados confiáveis nos cálculos, é necessário fazer uma escolha inteligente desse funcional.

Os materiais estudados na pesquisa foram carbeto de silício (SiC), silício (Si) e arsenieto de gálio (GaAs), materiais já estudados em suas propriedades na literatura, mas que agora foram investigados via DFT neste trabalho. Esses compostos são amplamente utilizados na indústria em dispositivos eletrônicos, na construção de painéis solares, nas metalúrgicas, entre outros setores, devido às suas propriedades convenientes.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Problema quântico de muitos corpos

Em um sistema quântico de átomos multieletrônicos, pode ser descrito através da equação de Schrodinger independente do tempo.

$$H\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.1)$$

onde H é o operador hamiltoniano não relativístico e E a energia total do sistema. A função de onda depende das coordenadas nucleares dos M núcleos $(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M)$ e das coordenadas eletrônicas dos N elétrons $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$. Após a resolução dessa equação, é possível descrever as propriedades do sistema.

O operador hamiltoniano de um sistema multieletrônico, contido na equação (2.1), é expresso da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
H^{nr} = & \frac{-\hbar^2}{2} \sum_{i,\alpha} \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_\alpha} - \frac{-\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_i} \\
& - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|}
\end{aligned} \tag{2.2}$$

em que os primeiros dois termos representam a energia cinética dos núcleos e elétrons e os últimos três termos descrevem as interações eletrostáticas entre elétron-núcleo, elétron-elétron e núcleo-núcleo, respectivamente. De forma simplificada, podemos reescrevê-lo da forma

$$H^{nr} = T_e + T_n + V_{ee} + V_{en} + V_{nn}. \tag{2.3}$$

Entretanto, a resolução da equação (2.1), uma vez que contém todas essas informações tanto da parte do elétron quanto da parte do núcleo, não pode ser feita de forma analítica devido ao fato de ser um problema de muitos corpos interagentes, necessitando de um conjunto de aproximações. A primeira é conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer.

2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer, desenvolvida por Max Born e Robert Oppenheimer, baseia-se na grande diferença de massas entre o núcleo e o elétron (Gidopoulos, N. I.; Gross, E. K. U., 2014). Devido à massa muito maior do núcleo em comparação com o elétron, sua movimentação é significativamente mais lenta. Consequentemente, os efeitos dinâmicos no núcleo podem ser considerados desprezíveis em relação aos efeitos que afetam os elétrons. Assim, assume-se que o núcleo permaneça fixo enquanto a equação de Schrödinger é resolvida exclusivamente para o movimento dos elétrons. Nesse contexto, a função de onda total do sistema pode ser expressa como o produto das funções

de onda eletrônicas e nucleares, o que simplifica substancialmente a resolução do problema (Born, M.; Oppenheimer, R., 1927):

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_e(\vec{r}, \vec{R})\psi_n(\vec{R}) \quad (2.4)$$

o que torna possível reescrever a equação da forma:

$$H\psi_e(\vec{r}, \vec{R})\psi_n(\vec{R}) = E\psi_e(\vec{r}, \vec{R})\psi_n(\vec{R}) \quad (2.5)$$

Após a manipulação das equações, são obtidas duas equações separadas, a primeira com a função de onda eletrônica e a segunda com a função de onda nuclear:

$$H_e\psi_e(\vec{r}, \vec{R}) = E_e(\vec{R})\psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.6)$$

$$[H_n + E_e]\psi_n(\vec{R}) = E_e(\vec{R})\psi_n(\vec{R}) \quad (2.7)$$

em que H_e e H_n são os operadores hamiltonianos da parte eletrônica e da parte nuclear. Além disso, o vetor posição $\vec{R}$, associado às posições nucleares, deixa de ser um parâmetro variável e se torna um parâmetro fixo.

Assim, a aproximação de Born-Oppenheimer permite a separação das variáveis eletrônicas e nucleares, possibilitando o tratamento da movimentação nuclear de forma independente da dinâmica eletrônica. Essa separação resulta na decomposição do hamiltoniano do sistema, em que a interação nuclear é tratada como um termo fixo, enquanto a movimentação eletrônica ocorre sob um potencial estático determinado pelos núcleos. Como resultado, o problema inicialmente envolvendo múltiplos núcleos e elétrons é reduzido a um problema de muitos elétrons interagindo sob um potencial nuclear fixo, o que simplifica consideravelmente a resolução do hamiltoniano:

$$H^{nr} = \frac{-\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_i} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \quad (2.8)$$

Devido o núcleo ser considerado estático, o hamiltoniano (2.8) não apresenta a contribuição da energia cinética nuclear e as interações núcleo-núcleo são consideradas constantes. No entanto, para sistemas com muitos elétrons, a equação de Schrödinger eletrônica não pode ser resolvida de maneira exata, sendo necessário recorrer a métodos aproximados.

2.3 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

A Teoria do Funcional da Densidade (do inglês, DFT, *Density Functional Theory*) fundamentada pelos teoremas de Hohenberg-Kohn (Hohenberg, Kohn, W., 1964), assume que a energia total do sistema é funcional único da densidade eletrônica (Kohn W., 1999). A densidade eletrônica é expressa por:

$$\rho(r) = N \int |\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_2, d\vec{r}_3, \dots, d\vec{r}_N \quad (2.9)$$

a qual revela sua dependência somente das coordenadas eletrônicas.

2.4 Teoremas de Hohenberg e Kohn

A hipótese inicial que a energia total do sistema é funcional único da densidade eletrônica e que todo observável físico pode ser descrito como um funcional dessa densidade é confirmada pelos dois teoremas de Hohenberg e Kohn.

Primeiro teorema (existência de um funcional): *A densidade eletrônica no estado fundamental determina unicamente o potencial externo do sistema (exceto por uma constante),*

$v_{ext}(r)$. Como consequência, todas as propriedades do sistema, incluindo a energia total, são funcionais únicas da densidade eletrônica.

Segundo teorema (minimização da energia): *Existe um funcional da densidade eletrônica que descreve a energia total, e o estado fundamental do sistema é obtido através da minimização desse funcional, $E[\rho_0(\vec{r})]$.*

Em outras palavras, os teoremas de Hohenberg e Kohn afirmam que a energia total do sistema pode ser expressa em função da densidade eletrônica, embora a forma exata do funcional de energia ainda não seja conhecida. Uma vez minimizado esse funcional, obtém-se a densidade eletrônica do estado fundamental e sua energia correspondente.

$$E[\rho(r)] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (2.10)$$

É importante notar que o potencial elétron-núcleo não aparece explicitamente na equação (2.10), pois está incorporado no potencial externo, que representa a interação dos elétrons com os núcleos e com possíveis campos externos aplicados.

$$V_{en} = \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} = V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (2.11)$$

A energia cinética também é expressa como função da densidade eletrônica (2.10). No entanto, para isso ser possível, faz-se necessário adicionar um termo de correção que contém efeitos de troca e correlação (efeitos que surgem da interação entre muitos corpos):

$$T_e = T_s[\rho(\vec{r})] + \Delta T_e[\rho(\vec{r})] \quad (2.12)$$

T_s indica a energia cinética de um sistema em que os elétrons são tratados de forma independente, sem os efeitos de troca e correlação. Entretanto, T_e contém os efeitos de correlação e troca que descreve as interações quânticas dos elétrons.

A interação elétron-elétron, que também foi escrita como funcional da densidade

eletrônica, pode ser reescrita na forma da equação:

$$V_{ee} = V_H[\rho(\vec{r})] + \Delta V_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (2.13)$$

em que $V_H[\rho(\vec{r})]$ é o potencial de Hartree como funcional único da densidade eletrônica e o segundo termo é o potencial que contém os efeitos de correlação e troca.

Substituindo as equações (2.11), (2.12) e (2.13) na equação (2.10) e reescrevendo, encontramos:

$$\begin{aligned} E[\rho(\vec{r})] = & T_s[\rho(\vec{r})] + \Delta T_e[\rho_{xc}(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] \\ & + \Delta V_{ee}[\rho_{xc}(\vec{r})] + \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \end{aligned} \quad (2.14)$$

no qual podemos chamar de energia de troca e correlação $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ a soma:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \Delta T_e[\rho_{xc}(\vec{r})] + \Delta V_{ee}[\rho_{xc}(\vec{r})] \quad (2.15)$$

Por fim, a energia do sistema pode ser escrita na forma da equação (2.16):

$$E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.16)$$

A soma dos três primeiros termos da equação (2.16) é chamado de funcional universal ou funcional de Hohenberg-Kohn $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$, uma vez que não depende do potencial externo:

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.17)$$

2.5 Formalismo de Kohn-Sham

Embora os teoremas formulados por Hohenberg e Kohn tenham sido fundamentais, eles indicavam apenas que existia uma energia atrelada ao sistema e que esta energia era uma funcional da densidade eletrônica. Para a aplicação desses teoremas, surgiu o formalismo de Kohn-Sham, que consiste em um conjunto de equações (2.18, 2.20 e 2.21) capazes de simular um sistema de partículas não interagentes, submetido a um potencial efetivo responsável por gerar uma densidade eletrônica que corresponda à densidade do estado fundamental do sistema real. A principal vantagem da DFT reside justamente aqui: um sistema de partículas interagentes é substituído por outro não interagente, mas que mantém a mesma densidade eletrônica do estado fundamental, graças ao potencial efetivo.

O funcional de energia apresentado em (2.17) foi formulado para partículas interagentes. No entanto, no formalismo de Kohn-Sham, é possível reescrevê-lo como um funcional para partículas não interagentes. Essa abordagem possibilita a descrição da energia de Kohn-Sham:

$$E_{KS}[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.18)$$

Conhecendo a energia de troca e correlação $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ a energia total do sistema é obtida. Isso significa que, ao minimizar o funcional de Kohn-Sham (2.18) e conhecer a energia de troca e correlação, a energia total do estado fundamental do sistema será determinada.

Com relação ao potencial efetivo (V_{Eff}) mencionado anteriormente, é definido como a soma do potencial de Hartree, potencial externo e potencial de correlação e troca:

$$V_{Eff} = V_H + V_{Ext} + V_{XC} \quad (2.19)$$

Sobre o último termo da equação anterior, é importante observar que o que era energia de troca e correlação, dentro do potencial efetivo, foi escrito como um potencial e não mais uma energia. Essa transformação se deve a minimização da equação de Kohn-Sham utilizando

o princípio variacional aplicado a energia de troca e correlação:

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (2.20)$$

Portanto, a derivada do funcional da energia de troca e correlação com relação a densidade eletrônica é o potencial de troca e correlação.

O hamiltoniano, chamado hamiltoniano de Kohn-Sham (KS), também sofre modificações, uma vez que agora descreve o sistema de partículas não interagentes, com um termo de correlação e troca, juntando os efeitos de interação de muitos corpos:

$$H_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2} \nabla^2 + V_{Eff} \quad (2.21)$$

Dessa forma, o novo sistema pode ser descrito pela equação:

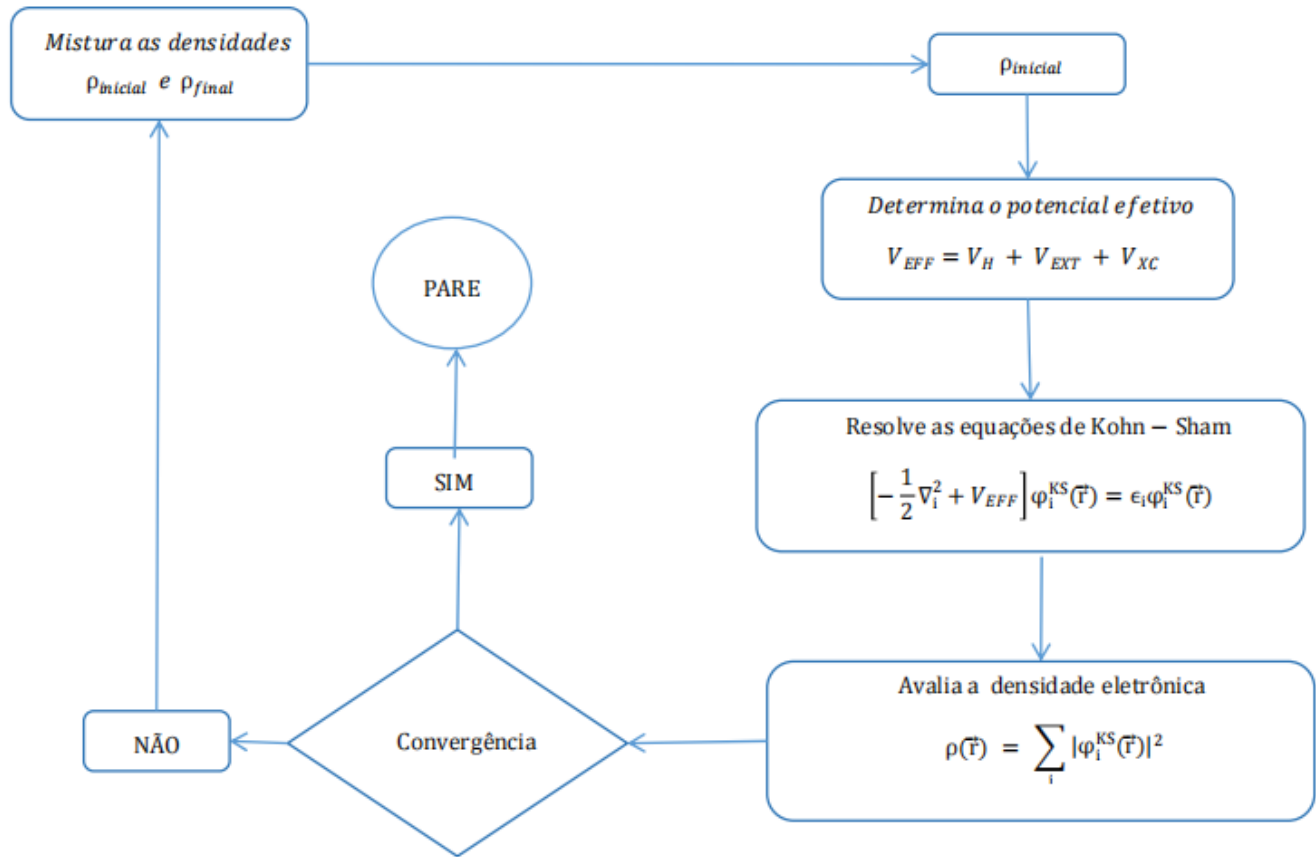
$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \nabla^2 + V_{Eff} \right] \varphi_i^{KS}(\vec{r}) = \epsilon_i \varphi_i^{KS}(\vec{r}) \quad (2.22)$$

em que φ_i são os orbitais de Kohn-Sham e ϵ_i são as energias de Kohn-Sham, ou autovalores. Como o potencial efetivo é funcional da densidade eletrônica, ela pode ser expandida em termos de orbitais de Kohn-Sham da maneira seguinte:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i |\varphi_i^{KS}(\vec{r})|^2 \quad (2.23)$$

O conjunto das equações (2.22) e (2.23), chamadas de equações de Kohn-Sham, são resolvidas de forma autoconsistente. Para se conhecer o potencial efetivo V_{Eff} , deve-se conhecer a densidade eletrônica. Por outro lado, para conhecer a densidade eletrônica do sistema, faz-se necessário conhecer os orbitais de Kohn-Sham. Este ciclo pode ser representado pela figura 1.

Figura 1: Fluxograma ilustrando o ciclo autoconsistente (SCF) para solução das equações de Kohn-Sham



Ao iniciar o ciclo autoconsistente, parte-se de uma densidade eletrônica inicial ρ_0 , a partir da qual é calculado o potencial efetivo V_{Eff} , que inclui as contribuições do potencial de Hartree, do potencial externo e do termo de troca e correlação. Com esse potencial efetivo, resolvem-se as equações de Kohn-Sham, obtendo-se os orbitais de Kohn-Sham φ_i^{KS} e a partir destes orbitais, uma nova densidade eletrônica é determinada e comparada à densidade inicial. Se ambas coincidirem dentro de um critério de convergência predefinido, o ciclo se encerra. Caso contrário, uma densidade eletrônica atualizada é gerada por meio de uma mistura entre a densidade anterior e a recém-calculada, reiniciando o ciclo.

Em resumo, o ciclo autoconsistente tem como objetivo encontrar uma densidade eletrônica que, ao ser utilizada para calcular o potencial efetivo e resolver as equações de Kohn-

Sham, resulte na mesma densidade com a qual o processo foi iniciado

2.5 Funcionais de Troca e Correlação

As equações de Kohn-Sham exigem o conhecimento do funcional de troca e correlação para sua solução, o qual incorpora informações sobre os efeitos quânticos associados a interação entre os elétrons que não foram levados em conta no termo de Hartree V_H . Este funcional não é conhecido e precisa ser aproximado. Na DFT, a melhor escolha dos funcionais de troca e correlação irão garantir uma melhor precisão nos cálculos.

Diversas aproximações têm sido desenvolvidas para diferentes contextos. Dentre elas, destacam-se a Aproximação da Densidade Local (LDA, do inglês Local Density Approximation) e a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA, do inglês Generalized Gradient Approximation). Ainda assim, essas aproximações muitas vezes necessitam de correções. Sobre essas correções veremos mais à frente.

2.6 Aproximação da Densidade Local (LDA)

A aproximação LDA foi proposta por Kohn-Sham (Kohn; Sham, 1965) sendo o modelo mais simples. Essa aproximação considera um sistema uniforme em que a densidade eletrônica não varia ou que varia lentamente em relação a posição $\vec{r}$. Este funcional originalmente é utilizado para descrever o potencial de troca e correlação de um gás de elétrons homogêneo, no entanto, particionando o material estudado em pequenos volumes de mesma densidade, o potencial de troca desses pequenos volumes quando somados resultam no potencial de troca do sistema total. O funcional é escrito na forma:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.24)$$

onde ϵ_{xc} é a função de correlação e troca do gás homogêneo eletrônico numericamente conhecida.

Em relação à sua eficácia, a aproximação LDA demonstra uma capacidade satisfatória

de descrever sistemas cuja densidade eletrônica varia lentamente. No entanto, quando utilizados em sistemas mais complexos, apresenta erro de sobreligação causado pela superestimação das forças entre os átomos. Como consequência, as propriedades encontradas, que são sensíveis a constante de rede, são menos precisas (Perdew *et al.*, 2008).

2.6 Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA)

A aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) foi desenvolvida por Perdew e Wang (Perdew *et al.*, 1992). Esse funcional apresenta desempenho superior em comparação ao LDA, especialmente para sistemas não homogêneos. O GGA pode ser visto como uma extensão do LDA, incorporando o gradiente da densidade eletrônica em sua formulação:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \vec{\nabla} \rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.25)$$

A aproximação GGA possui diferentes parametrizações, incluindo a proposta por (Becke, 1992), bem como a desenvolvida por Perdew, Burke e Ernzerhof para sólidos (Perdew *et al.*, 1996), PBEsol. Embora a GGA apresente resultados mais promissores do que a LDA para compostos moleculares e sólidos, ela ainda mostra limitações quando aplicada ao cálculo de *band gap* de semicondutores ou isolantes (Sousa *et al.*, 2017). Para corrigir essas deficiências, são adicionadas modificações, as quais serão discutidas a seguir.

2.7 Potencial modificado de Becke-Johnson (mBJ)

Para corrigir os valores dos *gaps* eletrônicos frequentemente subestimados no LDA e GGA, Tran e Blaha (Tran *et al.*, 2009) propuseram uma modificação do potencial de Becke-Johnson (BJ), conhecida como o Potencial Modificado de Becke-Johnson (mBJ). Essa abordagem combina o termo de troca com o de correlação eletrônica dos funcionais LDA ou GGA. O potencial mBJ é definido da seguinte forma:

$$v_{x,\sigma}^{mBJ}(\vec{r}) = cv_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2\tau_\sigma}{\rho_\sigma}} \quad (2.26)$$

onde, $cv_{x,\sigma}^{BR}$ é potencial de Becke-Roussel, τ_σ é a densidade de energia cinética de uma partícula e ρ_σ densidade eletrônica.

Por se tratar de um potencial, e não de um funcional da energia, não é possível realizar cálculos de otimização ou relaxação estrutural da mesma forma que nos funcionais PBE e LDA. No entanto, sua aplicação na descrição de propriedades eletrônicas, magnéticas e ópticas tem gerado resultados bastante satisfatórios, próximos aos experimentais, especialmente para semicondutores (Sousa *et al.*, 2017).

2.8 Funções de Base

Para resolver as equações de Kohn-Sham, é necessário escolher uma representação matemática adequada para os orbitais de Kohn-Sham. Esses orbitais são geralmente expressos como expansões em termos de funções base. As funções de base mais comuns incluem as *Plane Waves* (PW – Ondas Planas), *Augmented Plane Waves* (APW – Ondas Planas Aumentadas) e sua modificação, os *Linear Augmented Plane Waves* (LAPW – Ondas Planas Aumentadas Linearizadas). Assim, os orbitais de Kohn-Sham podem ser expandidos da seguinte forma:

$$\varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_n c_n \phi_{\vec{k}n}(\vec{r}) \quad (2.27)$$

em que, $\phi_{\vec{k}n}$ são as funções de base e c_n são constantes.

O método LAPW, derivado do método APW, divide o espaço cristalino em duas regiões distintas: a região central chamada esfera atômica, onde os elétrons estão próximos aos núcleos atômicos e são confinados em uma esfera com raio de *Muffin-tin* (RMT) centralizada no núcleo, e a região intersticial, onde os elétrons estão mais afastados dos núcleos. Na região intersticial, as funções de onda dos elétrons apresentam variações menores, sendo tratadas como se estivessem em um potencial constante. Nessa região, as funções de Kohn-Sham são descritas

por uma expansão em ondas planas.

Por outro lado, na região central, dentro das esferas atômicas, as funções de onda sofrem variações mais significativas e, portanto, não podem ser tratadas como ondas planas, mas sim como autofunções atômicas. Assim, as funções de onda de Kohn-Sham podem ser expressas de duas formas distintas:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Região} \\ \text{central} \end{array} \right\} \phi_{\vec{k}n}(\vec{r}) = \sum_{l,m}^{l_{\text{máx}}} (A_{lm,\vec{k}n} u_l(r, \vec{E}_l) + B_{lm,\vec{k}n} \frac{\partial}{\partial E_l} [u(r, E_l)]) \quad (2.28)$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Região} \\ \text{intersticial} \end{array} \right\} \phi_{\vec{k}n} = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{K}}^{K_{\text{máx}}} c_{\vec{K}} e^{i(\vec{K} + \vec{k}) \cdot \vec{r}} \quad (2.29)$$

no qual, A_{lm}, B_{lm} e $c_{\vec{K}}$ são os coeficientes de expansão. Já o índice l é o número quântico do momento angular, enquanto o índice m é o número quântico do momento magnético. Por fim, $u_l(r, E_l)$ são soluções da equação radial da equação de Schrodinger.

2.9 Código WIEN2K

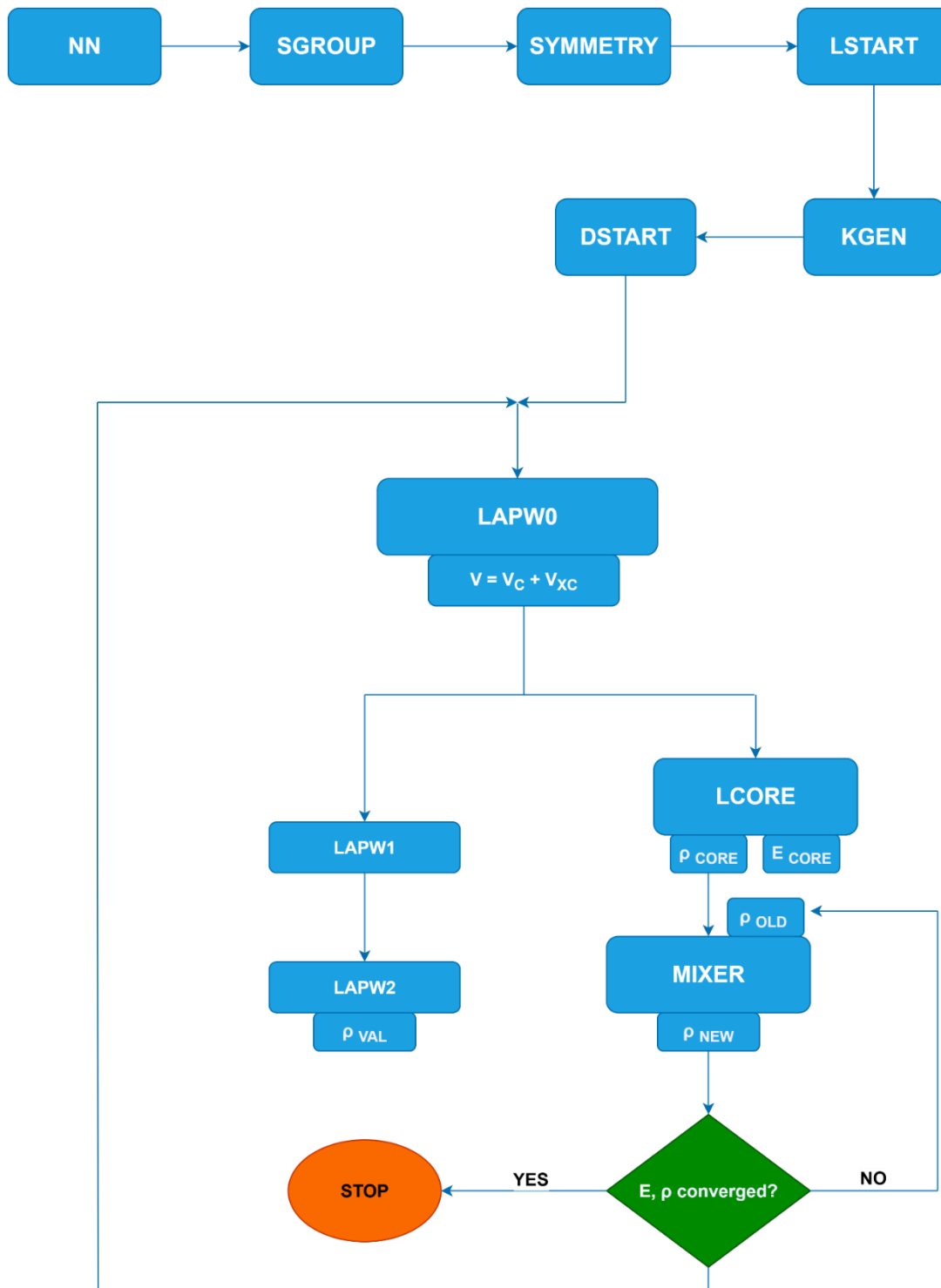
O Wien2K é um código computacional composto por diversos programas individuais escritos em Fortran 90, desenvolvidos pelos professores Peter Blaha e Karlheinz Schwarz, da Universidade Técnica de Viena (*Technische Universität Wien*). Por ser um conjunto de programas, o Wien2K permite realizar cálculos específicos de forma independente, sendo amplamente utilizado para tarefas como cálculos estruturais, estrutura de bandas, densidade de

estados eletrônicos e espectro óptico, entre outros.

O programa Wien2K pode ser utilizado tanto pelo terminal quanto pela interface gráfica chamada *w2web*. Em ambos os casos, o primeiro passo é inserir as informações da estrutura cristalina a ser processada no arquivo com extensão "struct". Nessa etapa, são fornecidas informações sobre o tipo de estrutura (como cúbica simples, cúbica de face centrada, hexagonal, entre outras), os parâmetros da rede (a , b , c , α , β , γ), as posições atômicas e o tamanho dos raios das esferas de *Muffin-tin*. As informações sobre a estrutura podem ser inseridas manualmente no programa Wien2k ou automaticamente, utilizando as informações cristalográficas contidas em um arquivo CIF (do inglês, *Crystallographic Information File*).

Após a inserção das informações sobre a estrutura, realiza-se alguns cálculos de entrada. O passo seguinte, portanto, é a execução do ciclo autoconsistente (SCF, do inglês *self-consistent cycle*), com objetivo de se determinar a energia do estado fundamental e as funções Kohn-Sham que descrevem estados eletrônicos no sólido estudado. O fluxograma apresentado na Figura 2, que ilustra as etapas realizadas pelo Wien2K, facilita a compreensão do processo.

Figura 2: Fluxograma do processo de inicialização e do ciclo autoconsistente (SCF) no Wien2k, destacando os módulos principais e o procedimento de verificação de convergência.



Conjunto de programas de inicialização dos cálculos ("*init_lapw*"):

NN: Analisa a distância dos primeiros vizinhos de cada átomo da estrutura. Assim, estabelece o raio das esferas atômicas para que não se sobreponham.

SGROUP: analisa o grupo espacial da estrutura cristalina.

SYMMETRY: encontra as simetrias do grupo espacial e de cada átomo, gera a expansão LM para os harmônicos e determina as matrizes de rotação.

LSTART: calcula densidades eletrônicas dos átomos livres que compõem o sólido investigado.

KGEN: gera a malha dos pontos K na Zona de Brillouin.

DSTART: gera uma densidade eletrônica inicial para o ciclo autoconsistente (SCF) após superposição das densidades calculadas na etapa LSTART.

Os arquivos criados pelo "*init_lapw*" servem como arquivos de entrada para o conjunto de programas "*run_lapw*", que executam cálculos SCF:

LAPW_0: gera um potencial cristalino V_{Eff} a partir da densidade eletrônica calculada pelo "*init_lapw*". Montagem do Hamiltoniano Kohn-Sham.

LAPW_1: calcula autovalores (energias eletrônicas) e autovetores (funções de onda eletrônicas) do Hamiltoniano Kohn-Sham, tratando os elétrons da valência.

LAPW_2: calcula densidade dos elétrons de valência a partir dos autovetores e autovalores determinados por LAPW_1.

LCORE: calcula densidade dos elétrons de caroço e forma densidade eletrônica total da saída.

MIXER: mistura as densidades eletrônicas de entrada e saída.

Com o término dos cálculos e os critérios de convergência sendo atingidos no ciclo SCF, os cálculos das propriedades mecânicas, estrutura de bandas etc, podem ser realizados.

3. METODOLOGIA

Neste trabalho optou-se por calcular as propriedades estruturais e eletrônicas de três compostos já bastante estudados e conhecidos na literatura: arsenieto de gálio (GaAs), carbeto de silício (SiC) e o silício (Si). Todos os três compostos cristalizam-se em estrutura cúbica de face centrada (fcc).

Para determinar as propriedades desses compostos, foi utilizado método de primeiros princípios (*ab initio*) baseado na Teoria Funcional da Densidade (DFT), utilizando o código computacional Wien2k. Este código computacional é um conjunto de programas individuais escritos em Fortran 90 que por sua vez utiliza o método FP-LAPW (*Full Potential Linearized Augmented Plane Wave*) (Petersen *et al.*, 2000).

Durante o processo de relaxamento, essas estruturas foram então submetidas a critérios de convergência durante os cálculos, considerando uma precisão energética de 0,00001 Ry, força de 0,01 mRy/au e variação de carga de 0,0001 e. Neste processo, as posições atômicas foram ajustadas e, em seguida, realizou-se a otimização estrutural — processo que determina a energia total em função da variação do volume da célula unitária. Nesta etapa, manteve-se as proporções dos parâmetros de rede constante ($a = b = c$), variando os volumes em incrementos de 5% em torno do volume experimental, tanto na direção de diminuição quanto de aumento do volume. Para o arsenieto de gálio e para o carbeto de silício, a variação de volume esteve no intervalo de -10% a 20%, enquanto, para o silício, variou de -10% a 5%.

Os efeitos da correlação e troca entre elétrons foram simulados utilizando os funcionais LDA (Kohn; Sham, 1965), PBE (Perdew *et al.*, 1996) e PBEsol (Perdew *et al.*, 2008). As curvas obtidas a partir da otimização representam a variação da energia em função dos volumes das células unitárias e foram ajustadas segundo o modelo de equações de estado de Birch-Murnaghan (Murnaghan, 1937):

$$E(V) = E_0 + \frac{9 V_0 B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \quad (4.1)$$

onde E_0 e V_0 representam a energia e volume do ponto de equilíbrio, ou seja, do estado com a menor energia. B_0 é o módulo volumétrico e B'_0 é a sua derivada em relação à pressão. Os parâmetros de rede foram obtidos a partir dos volumes correspondentes aos mínimos de energia, que representam as estruturas otimizadas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na indústria, o arseneto de gálio (GaAs) foi utilizado como base para a fabricação de LEDs e lasers infravermelhos na década de 1960 (Schubert, 2006). Sua aplicabilidade abrange diversos setores, incluindo a produção de células fotovoltaicas (Lima et al., 2020), graças às suas propriedades eletrônicas associadas à largura da banda proibida (*band gap*). Diferentemente de semicondutores como o silício (Si), que ocorre naturalmente, o GaAs é um material sintético, obtido a partir da combinação de seus elementos constituintes, que se cristaliza na estrutura cúbica de face centrada, especificamente na estrutura de zincoblenda.

O carbetto de silício é um composto que ocorre naturalmente em diferentes formas estruturais, como cúbica, romboédrica e hexagonal. Sua notoriedade deve-se, sobretudo, à sua aplicação na indústria eletrônica, onde foi empregada pela primeira vez na década de 1960 na fabricação de diodos emissores de luz (LEDs) (Schubert, 2006). Além disso, sua elevada condutividade térmica e resistência à oxidação fazem dele um material amplamente utilizado na produção de cerâmicas estruturais (Abel, 2009). Seu uso também é encontrado no setor aeroespacial, destacando-se na fabricação de sensores MEMS devido à sua resistência à radiação e a temperaturas extremas (Fraga et al., 2014).

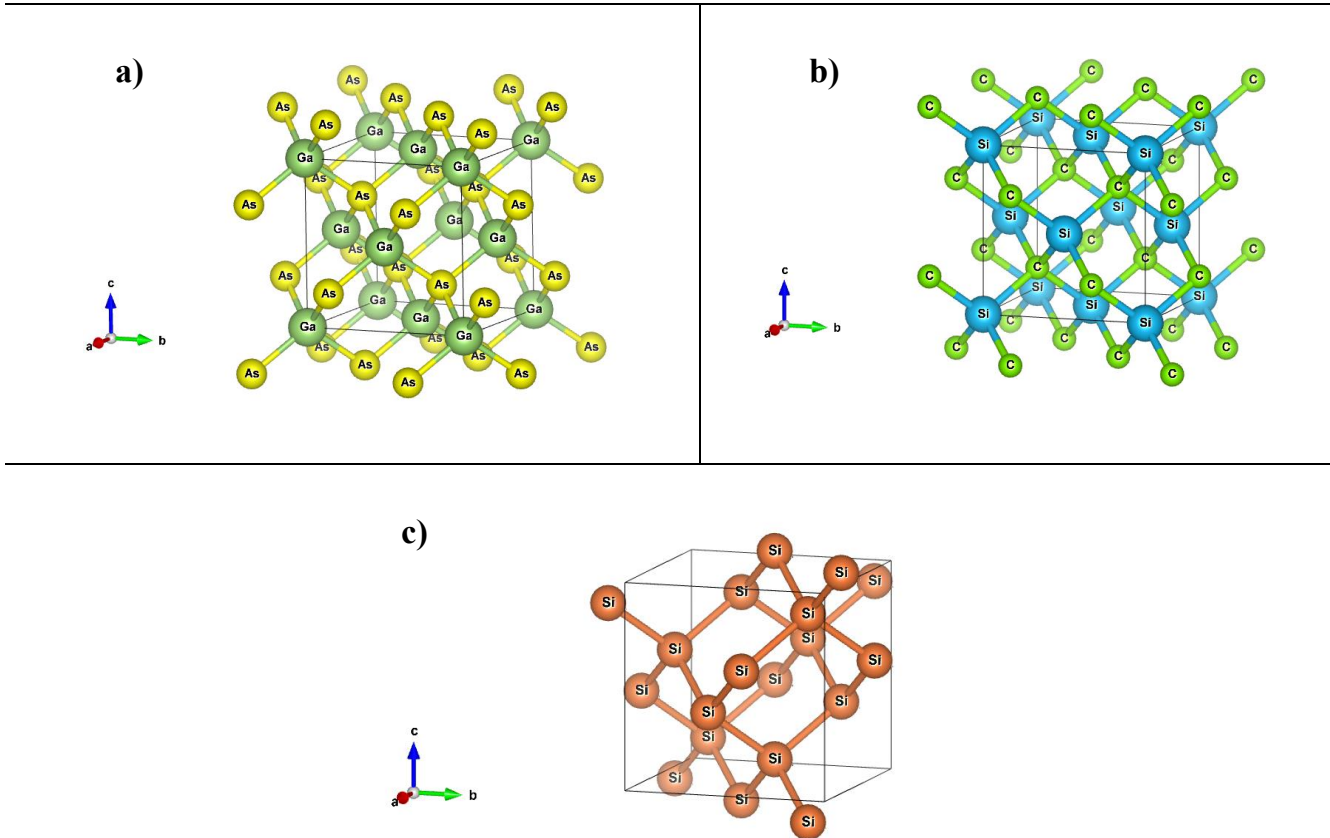
O silício é um dos materiais mais amplamente utilizados na indústria devido à sua

ampla aplicabilidade e abundância (Mori et al., 2007), destacando-se especialmente no setor eletrônico por suas propriedades semicondutoras. O silício cristaliza-se em uma estrutura cristalina diamantada, semelhante à do diamante. Suas aplicações abrangem diversos setores, incluindo a fabricação de cimento, tijolos, materiais refratários, ligas metálicas e sensores. Além disso, devido à sua grande disponibilidade, é amplamente empregado na produção de placas fotovoltaicas de primeira geração, embora apresente algumas limitações (Lima et al., 2020). A Tabela 1 juntamente com a Figura 3 apresentam os valores dos raios das esferas atômicas com os estados eletrônicos de valência para os átomos dos compostos estudados e mostra a célula unitária desses três compostos, respectivamente.

Tabela 1: Raios das esferas atômicas RMT (em unidades atômicas) e Estados eletrônicos de valência dos átomos de Silício, Carbono, Gálio e Arsênio.

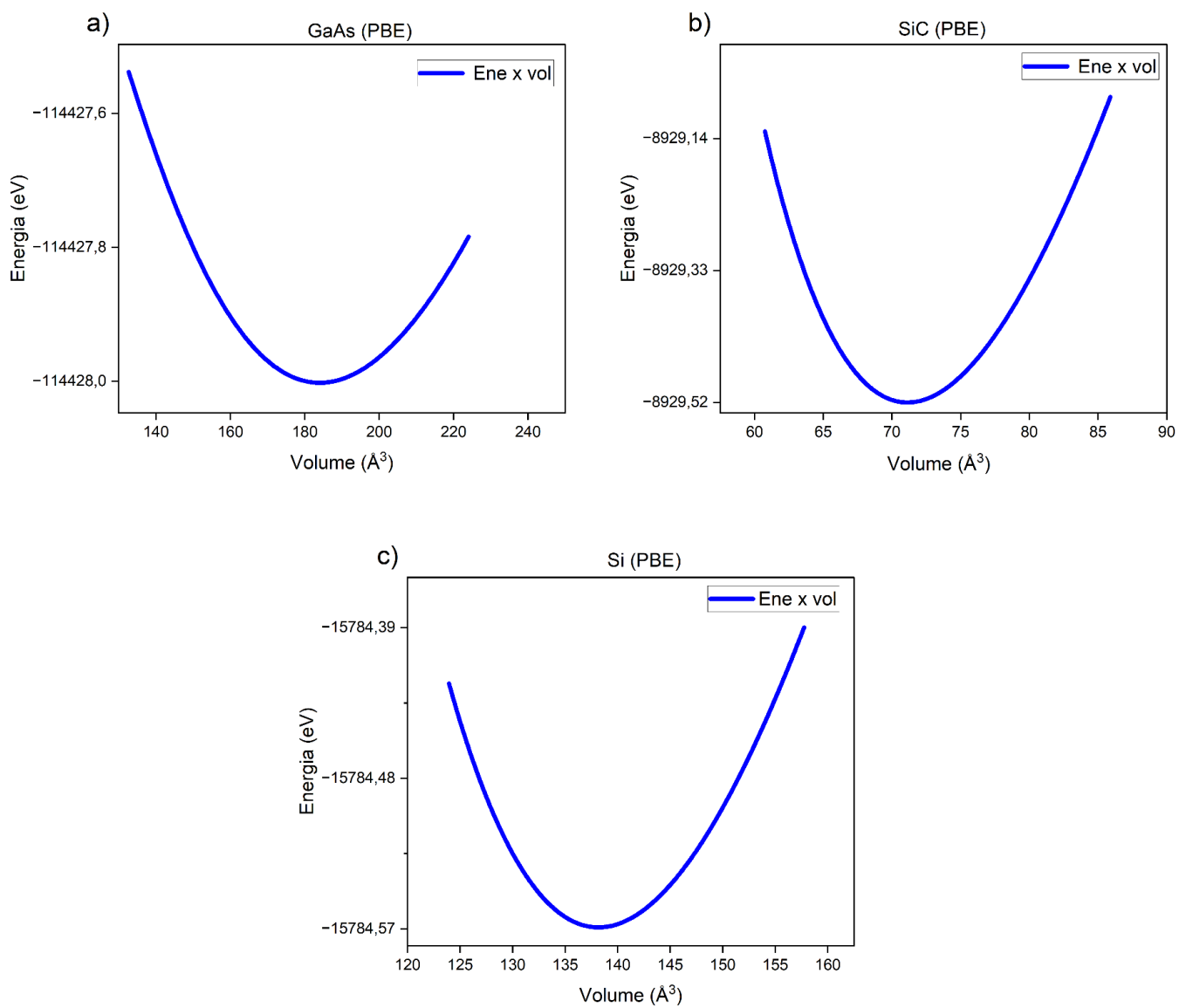
Átomo	RMT (u.a)	Estado de Valência
Si	1,8	$3s^2 3p^2$
C	2,0	$1s^2 2s^2 2p^2$
Ga	2,12	$3d^{10} 4s^2 4p^1$
As	2,12	$3d^{10} 4s^2 4p^3$

Figura 3: Célula unitária dos compostos (a) GaAs, (b) SiC e (c) Si.



Os primeiros resultados obtidos foram gerados após os processos de geração, relaxamento e otimização das estruturas cristalinas, com o objetivo de encontrar configurações mais estáveis, ou seja, com a menor energia total possível. Os resultados dessa análise estão representados nos gráficos da Figura 4. Neste enfoque, foram utilizadas estruturas iniciais com valores de parâmetros de rede, volume e raio das esferas atômicas, baseados em dados experimentais provenientes de bases cristalográficas (CIFs).

Figura 4: Gráfico energia versus volume dos compostos a) GaAs, b) SiC e c) Si após relaxação e otimização com o funcional GGA-PBE.



A escolha do funcional para descrever o gráfico apresentado de energia *versus* volume foi baseado no critério selecionar aquele funcional que apresentou um volume cuja energia associada a esse volume foi a menor em comparação aos demais funcionais. A Tabela 2 apresenta o comparativo dos valores mínimos de energia entre os funcionais para o arsenieto de gálio, carbeto de silício e silício.

Tabela 2: Valores correspondentes ao mínimo de energia para os compostos arsenieto de gálio, carbeto de silício e silício.

	LDA	PBE	PBESOL
GaAs			
Energia (eV)	-114,269	-114,427	-114,344
SiC			
Energia (eV)	-8,894	-8,929	-8,911
Si			
Energia (eV)	-15,730	-15,784	-15,755

Como pode ser visto na tabela acima, para todos os compostos estudados, o funcional PBE apresentou a menor energia para a estrutura otimizada em comparação com os outros funcionais, o que levou à escolha deste funcional para os cálculos estruturais e também eletrônicos.

4.1 - Determinação dos parâmetros estruturais

4.1.1 - Parâmetros de rede

Os parâmetros estruturais, também conhecidos como parâmetros de rede, são os parâmetros que definem a célula unitária de um cristal. Conforme mencionado na seção 2.9,

esses parâmetros incluem os comprimentos das arestas da célula unitária e os ângulos entre elas. Com base nesses parâmetros de rede, é possível determinar o volume de uma célula unitária cúbica por:

$$V = a \cdot b \cdot c \quad (4.3)$$

Como as estruturas analisadas neste trabalho cristalizam no sistema cúbico, as arestas têm valores iguais, e o volume pode ser calculado por:

$$V = a^3 \quad (4.4)$$

A figura 4-a) mostra o gráfico energia *versus* volume E(V) da célula unitária do composto binário arsenieto de gálio, que é um semicondutor intrínseco com a estrutura cristalina descrita pelo grupo espacial F-43m. Como já mencionado, o sistema cristalino é cúbico, portanto, há apenas um parâmetro da rede cristalina: a (aresta do cubo). Para os cálculos dos parâmetros estruturais do GaAs, foram utilizados e comparados os funcionais LDA, PBE e PBESol, cuja a melhor concordância com o valor experimental foi obtida pelo PBESOL, como pode ser visto na tabela a seguir.

Tabela 3: Parâmetros de rede a do arsenieto de gálio calculados utilizando os funcionais LDA, PBE e PBESOL, comparados ao valor experimental.

Composto	Grupo espacial	LDA (Å)	PBE (Å)	PBESOL (Å)	EXP
GaAs	F-43m	5,58	5,75	5,68	5,654 ^a

^aWYCKOFF et al., 1986.

O segundo composto binário estudado foi o carbeto de silício (SiC), um semicondutor intrínseco com a estrutura cristalina descrita pelo grupo espacial F-43m. Embora o SiC cristalize em polítipos diferentes, neste trabalho foi estudado o SiC na sua estrutura de zinco-blenda.

O parâmetro de rede do SiC que mais se aproximou do valor experimental foi obtido com o funcional GGA-PBE, conforme mostrado na Tabela 4. O gráfico de energia *versus* volume da célula unitária para o SiC está apresentado na Figura 3b.

Tabela 4: Parâmetros de rede *a* do carbeto de silício calculados utilizando os funcionais LDA, PBE e PBESOL, comparados ao valor experimental.

Composto	Grupo espacial	LDA (Å)	PBE (Å)	PBESOL (Å)	EXP
SiC	F-43m	4,09	4,14	4,12	4,359 ^b

^bTHEODOROU,
G., et al, 1999.

O silício (Si) é um semicondutor cuja estrutura cristalina é descrita pelo grupo espacial *Fd-3m*. O parâmetro de rede calculado, que mais se aproximou do valor experimental, foi obtido utilizando o funcional GGA-PBE (Tabela 5). A curva de energia em função do volume (E(V)) para o Si está apresentada na Figura 3c.

Tabela 5: Parâmetros de rede *a* silício calculados utilizando os funcionais LDA, PBE e PBESOL, comparados ao valor experimental.

Composto	Grupo espacial	LDA (Å)	PBE (Å)	PBESOL (Å)	EXP
Si	Fd-43m	5,10	5,16	5,13	5,43 ^c

^c Da SILVA,
2008.

Os resultados obtidos estão em concordância com a literatura, uma vez que diferentes estudos relatam comportamentos semelhantes dos funcionais. Segundo Wu e Cohen (2006), o funcional GGA-PBE tende a superestimar as constantes de rede em comparação com outros funcionais, efeito verificado neste trabalho para o GaAs. No entanto, para o SiC e o Si,

observou-se uma leve subestimação em relação aos valores experimentais. Por sua vez, os autores também ressaltam que o funcional LDA geralmente subestima esses parâmetros, o que é confirmado pelos resultados apresentados.

É importante destacar que, embora alguns funcionais tenham reproduzido parâmetros de rede mais próximos dos valores experimentais, a escolha do funcional utilizado nos cálculos das propriedades estruturais e eletrônicas foi fundamentada na minimização da energia total do sistema. Dentre os funcionais avaliados, o GGA-PBE apresentou a menor energia de otimização para os três compostos analisados, conforme mostrado na Tabela 2, sendo, portanto, o adotado nas etapas subsequentes deste estudo.

4.1.2 - *Bulk modulus*

O *bulk modulus* ou módulo de volumétrico descreve a resistência de um material quando submetido a um teste de compressão. Corresponde, portanto, à propriedade elástica volumétrica do material. Sua expressão matemática é apresentada por:

$$B = -V \cdot \left(\frac{dP}{dV} \right) \quad (4.5)$$

e também pela expressão:

$$B = V \cdot \left(\frac{d^2E}{dV^2} \right) \quad (4.6)$$

em que, V é volume inicial do material e $\frac{dP}{dV}$ é a derivada da pressão em relação ao volume e $\frac{d^2E}{dV^2}$ é a segunda derivada de energia em relação ao volume.

Um valor positivo para B indica estabilidade estrutural, enquanto um valor negativo indica instabilidade. A tabela a seguir mostra os valores do *bulk modulus* para os compostos estudados.

Tabela 6: Valores do *bulk modulus* para os compostos de arsenieto de gálio, carbeto de silício e silício.

Composto	Funcional	B (GPa)	EXP. (GPa)
GaAs	LDA	75,8	75,6 ^d
	PBE	60,7	
	PBESOL	83,8	
SiC	LDA	230,4	225 ^d
	PBE	212,7	
	PBESOL	222,1	
Si	LDA	96,5	99,2 ^d
	PBE	88,4	
	PBESOL	93,6	

^d WU; COHEN, 2006

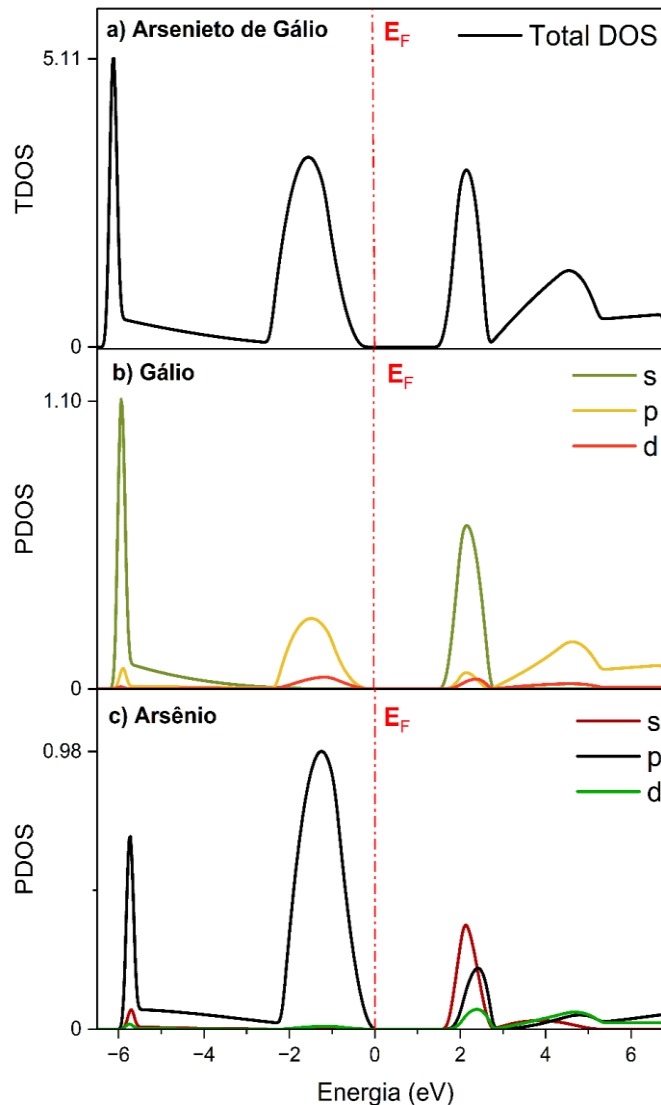
Para todos os compostos analisados, os valores do módulo de compressibilidade foram positivos, indicando estabilidade estrutural. Os resultados calculados para os compostos GaAs, SiC e Si, utilizando os três funcionais, mostraram boa concordância com os valores experimentais, apresentando erros inferiores a 19,7%, 6% e 10,9%, respectivamente. Entre os funcionais utilizados, o PBESOL proporcionou a melhor aproximação para o SiC, com erro de 1,29%, enquanto o LDA foi o mais preciso para os compostos GaAs e Si, com erros de 0,26% e 2,72%, respectivamente.

4.2 - Densidade dos Estados (DOS) eletrônicos

Nesta seção, serão apresentadas as densidades de estados eletrônicos: a densidade total dos estados (TDOS), que mostra o número de estados por unidade de energia (eV) e por célula unitária da estrutura, e a densidade parcial dos estados (PDOS), que indica o número de estados por eV e por átomo do composto. Ao analisar a PDOS, é possível identificar quais orbitais eletrônicos, e de quais átomos, contribuem em cada faixa da energia permitida, além de determinar quais orbitais estão envolvidos nas ligações químicas.

Para o cálculo das densidades de estados (DOS), foi necessário utilizar o potencial de troca-correlação de Becke-Johnson (BJ) ou o potencial modificado de Becke-Johnson (mBJ). A escolha desses potenciais de correção se justifica pelo fato de que os funcionais LDA e GGA tendem a subestimar significativamente os *bandgaps* experimentais em semicondutores e isolantes.

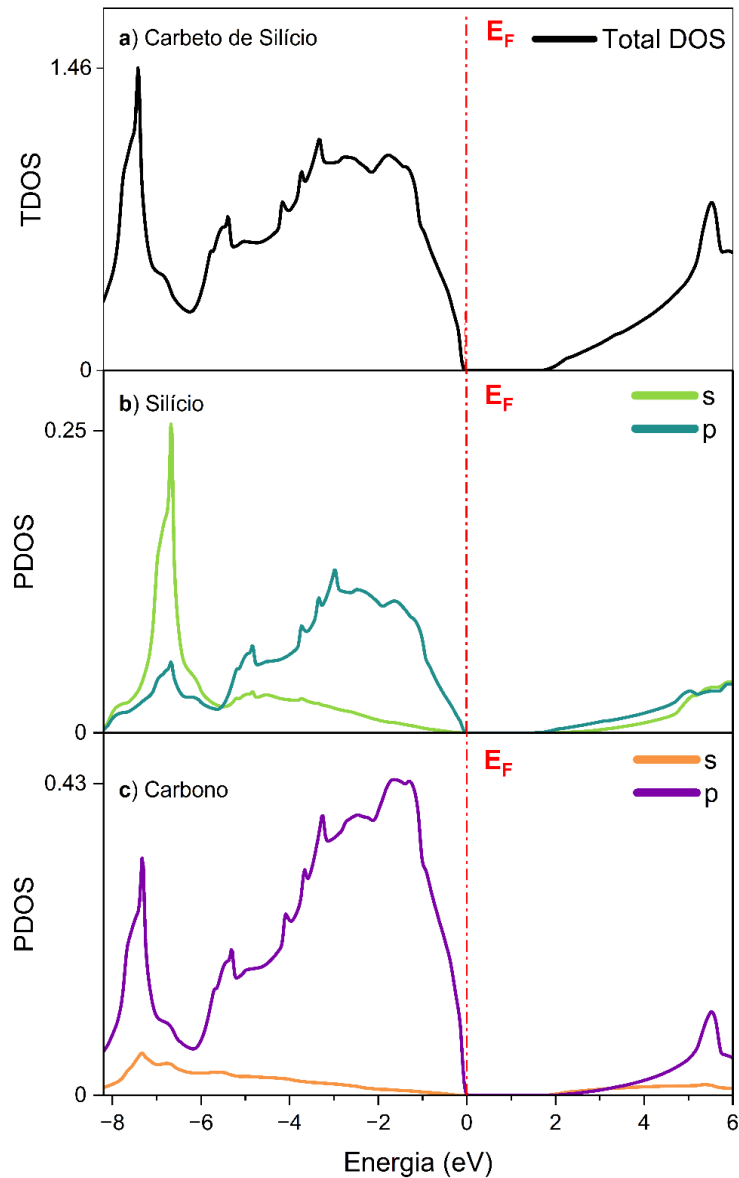
Figura 5: Densidade total de estados (TDOS) e densidade parcial de estados (PDOS) do arsenieto de gálio (GaAs). A linha tracejada vermelha indica a energia de Fermi (E_F), posicionada em 0 eV.



De acordo com o gráfico da Figura 5, pode-se observar que na banda de valência

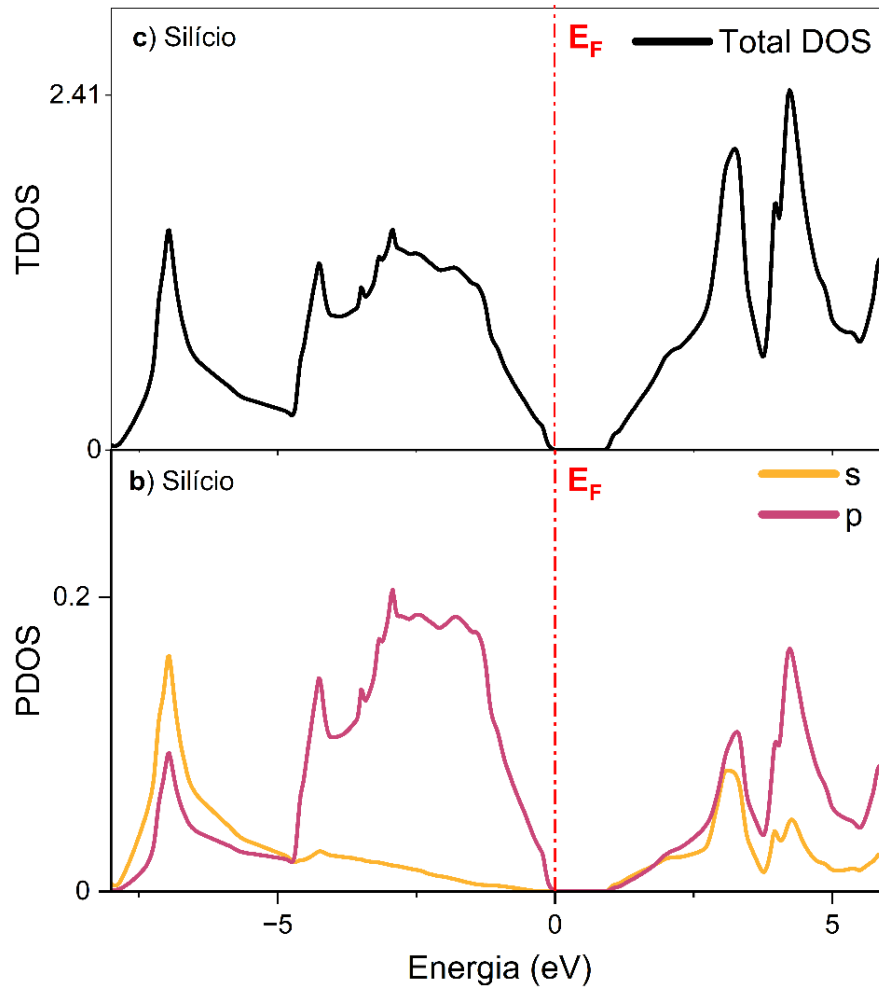
(entre as energias -6 a 0 eV), o orbital “p” do arsênio é o mais predominante. No entanto, o orbital “s” do gálio se destaca no primeiro pico próximo a -6 eV. Por outro lado, na banda de condução, os orbitais “s” e “p” do gálio apresentam as maiores contribuições, seguido do orbital “s” do arsênio na região próxima a 2 eV.

Figura 6: Densidade total de estados (TDOS) e densidade parcial de estados (PDOS) do carbeto de silício (SiC). A linha tracejada vermelha indica a energia de Fermi (E_F), posicionada em 0 eV.



Como pode ser visto na figura 6, o SiC possui menos orbitais que o GaAs por não possuir o orbital “d”. Os orbitais com maior contribuição na banda de valência são o “p” do átomo de carbono, seguido pelo “p” do silício. Entretanto, na banda de condução, os orbitais parecem contribuir de uma forma semelhante, destacando-se o orbital “p” do silício e carbono.

Figura 7: Densidade total de estados (TDOS) e densidade parcial de estados (PDOS) do silício (Si). A linha tracejada vermelha indica a energia de Fermi (E_F), posicionada em 0 eV.



Por fim, a figura 7 traz a densidade de estado do silício. O orbital “s” se mostra com menos contribuição, enquanto o orbital “p” se sobressai com uma contribuição maior tanto

na banda de valência quanto na banda de condução.

4.3 - Estrutura de bandas

A estrutura de bandas foi calculada com base nos vetores $\vec{k}$ ao longo dos caminhos de alta simetria na primeira zona de Brillouin, conforme ilustrado nas Figuras 8, 9 e 10. A banda de valência, situada abaixo do nível de Fermi, e a banda de condução, localizada acima do nível de Fermi, são separadas por uma região de energia proibida, conhecida como *gap*, que classifica os materiais como semicondutores ou isolantes. Como mencionado anteriormente, os valores do gap de energia calculados sem a correção mBJ apresentaram discrepâncias significativas em relação aos valores experimentais (Tabela 7), o que justificou a inclusão da correção mBJ nos cálculos. Foram aplicadas duas variantes do potencial BJ: o mBJ original (mBJ-O) (TRAN; BLAHA, 2009) e o mBJ novo (mBJ-New) (KOLLER; TRAN; BLAHA, 2012).

Tabela 7: *Band gaps* dos compostos GaAs, SiC, Si calculados com os funcionais LDA, PBE e PBESol, e com potenciais mBJ-O, mBJ-New e BJ. Os resultados são comparados com valores experimentais.

Material	LDA	PBE	PBESOL	mBJ-O	mBJ-New	BJ	EXP
GaAs	1,069	0,115	1,147	1,64	1,70	0,193	1,42 ^e
SiC	1,355	1,202	1,285	2,10	2,08	1,64	2,42 ^f
Si	0,625	0,295	0,623	0,91	0,85	0,58	1,17 ^g

^e WYCKOFF et al., 1986

^f R.G,

HUMPHREYS et al.,
1981

^g LOW, J. Et al, 2008

A estrutura de bandas do GaAs (Figura 8) mostra um *gap* direto no ponto gama, separando a banda de valência da banda de condução, no valor de 1,64 eV. Devido ao baixo valor do *gap*, o arsenieto de gálio é classificado como um material de caráter semiconductor. Da mesma forma, embora contenham *gaps* indiretos, o carbeto de silício e o silício (Figuras 9 e 10) se classificam como materiais semicondutores devido aos valores de seus *gaps* de 2,10 e 0,91 eV, respectivamente. Nas figuras abaixo, estão apresentadas estruturas de bandas calculadas com potenciais de correlação e troca que resultaram em *bandgaps* com a melhor concordância com os dados experimentais.

Figura 8: Estrutura do arsenieto de gálio (GaAs) calculada com o potencial mBJ-New. À esquerda, bandas ao longo dos principais pontos da zona de Brillouin; à direita, detalhe do gap eletrônico (~1,64 eV). A energia de Fermi está em 0 eV.

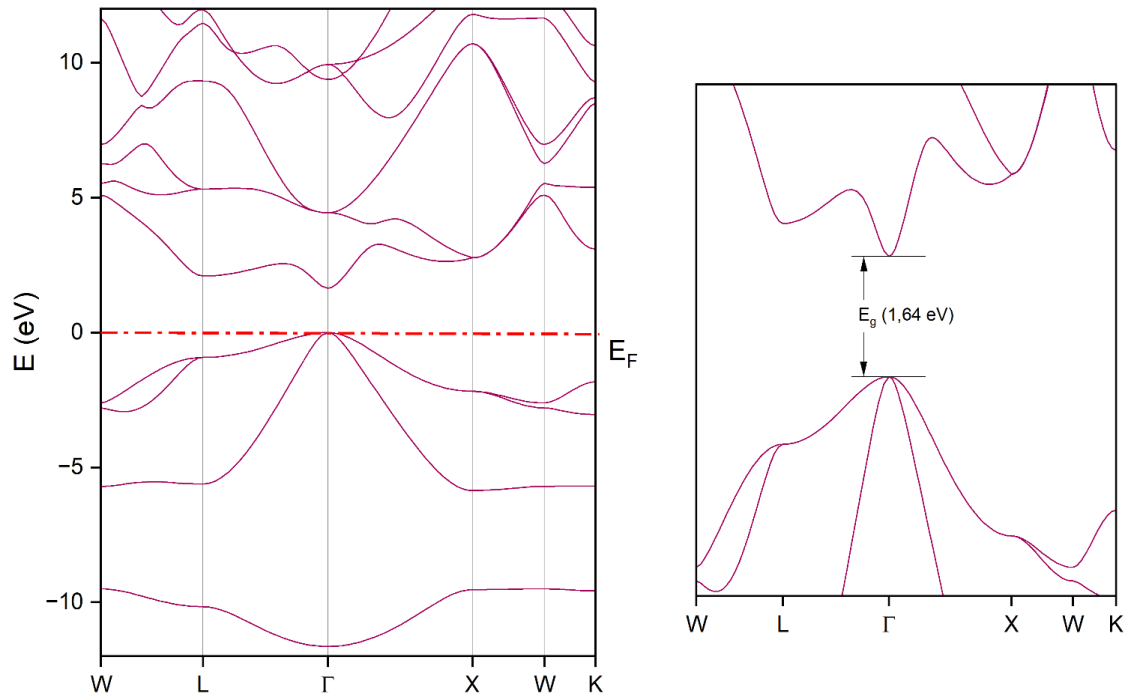


Figura 9: Estrutura de bandas do carbeto de silício (SiC) calculada com o potencial mBJ-New. À esquerda, bandas ao longo dos principais pontos da zona de Brillouin; à direita, detalhe do gap eletrônico ($\sim 2,1$ eV). A energia de Fermi está em 0 eV.

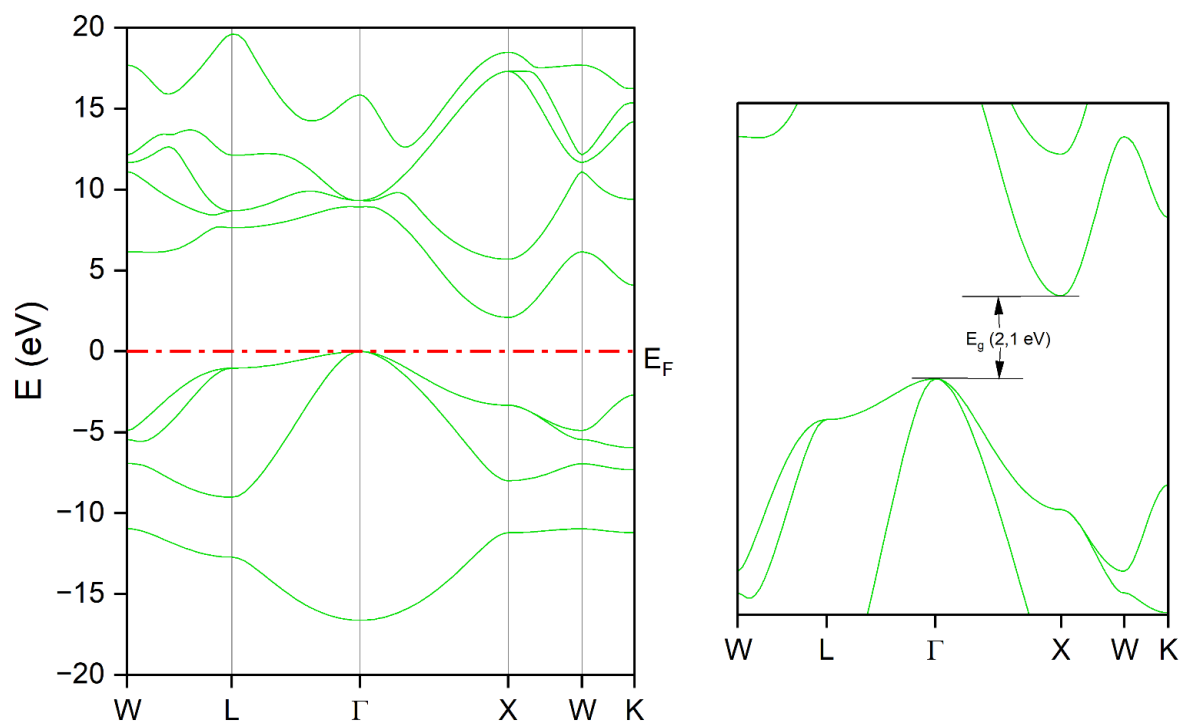
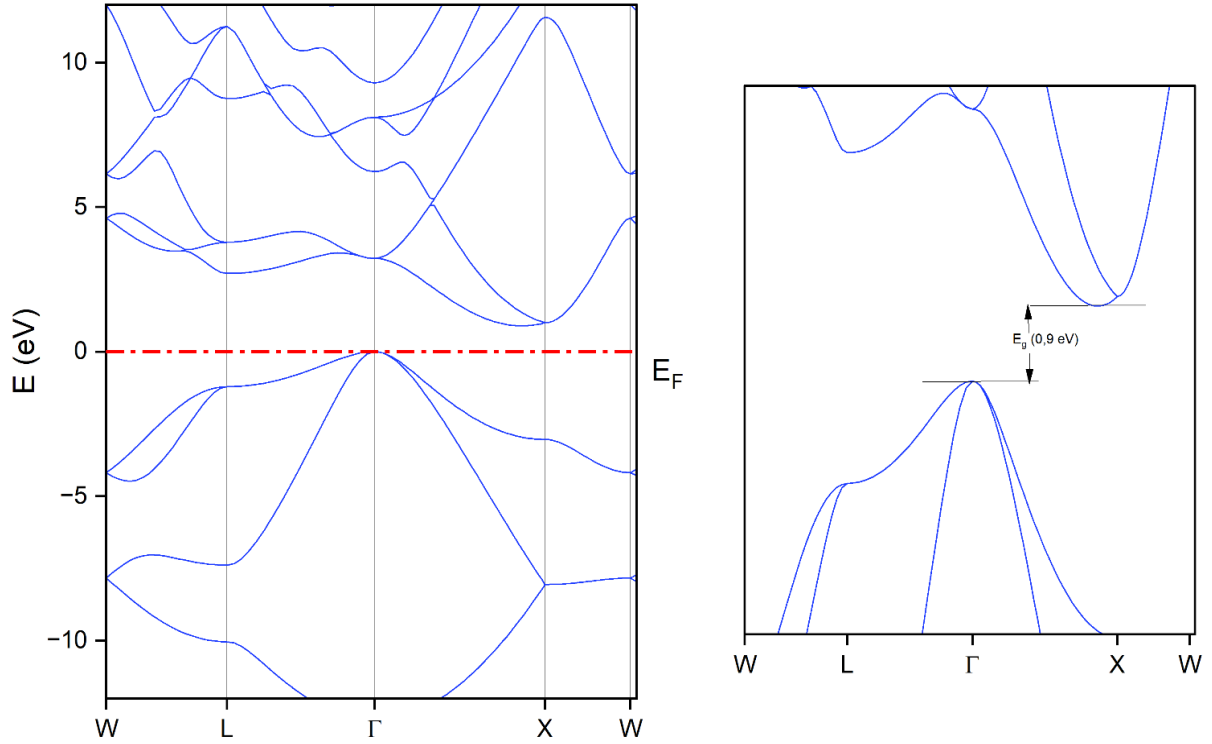


Figura 10: Estrutura de bandas do silício (Si) calculada com o potencial mBJ-New. À esquerda, bandas ao longo dos principais pontos da zona de Brillouin; à direita, detalhe do gap eletrônico ($\sim 0,9$ eV). A energia de Fermi está em 0 eV.



5. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram realizados estudos *ab initio* baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) para investigar as propriedades estruturais e eletrônicas do arsenieto de gálio (GaAs), carbeto de silício (SiC) e silício (Si). A aplicação dessa metodologia, por meio do código computacional Wien2k, permitiu uma análise precisa dessas propriedades no nível atômico, além de proporcionar

familiaridade com o ambiente Unix/Linux e com ferramentas avançadas de simulação computacional.

Os funcionais de troca e correlação LDA, PBE e PBESOL mostraram-se eficazes na determinação dos parâmetros estruturais, com destaque para o PBE nos casos do silício e do carbeto de silício, e para o PBESOL no caso do arsenieto de gálio. No cálculo do módulo de incompressibilidade, o LDA apresentou os melhores resultados para o silício e o GaAs, enquanto o PBESOL foi mais preciso para o SiC.

Como esperado, os funcionais abordados apresentaram limitações na previsão dos *gaps* de energia, com subestimações de seus valores. Para superar essa deficiência, foram utilizados os potenciais de Becke–Johnson (BJ) e sua modificação mBJ. Dentre as variantes testadas, o mBJ-O foi o que forneceu os valores mais próximos aos dados experimentais para os três compostos analisados.

De modo geral, os resultados obtidos demonstram a confiabilidade da abordagem utilizada e reforçam a importância da escolha adequada do funcional de troca-correlação para cada propriedade investigada.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABEL, João Luís. *Obtenção do carboneto de silício pela redução carbotérmica da sílica*. 2009. Dissertação (Mestrado em Ciências – Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-16112009-133532/publico/JoaoLuisAbel.pdf>. Acesso em: 29 mar. 2025.

ADACHI, Sadao. *Properties of group-IV, III-V and II-VI semiconductors*. England: John Wiley & Sons, 2005.

BECKE, Axel D. Density-functional thermochemistry. II. The effect of the Perdew–Wang generalized-gradient correlation correction. *The Journal of Chemical Physics*, v. 97, n. 12, p. 9173-9177, 1992.

BECKE, A. D.; JOHNSON, E. R. A simple effective potential for exchange. *The Journal of Chemical Physics*, v. 124, p. 221101, 2006.

BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, v. 389, n. 20, p. 457-484, 1927.

BURKE, K.; WAGNER, L. O. DFT in a nutshell. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 113, n. 2, p. 96-101, 15 jan. 2013.

CRC Handbook of Chemistry and Physics. 76. ed. Boca Raton: CRC Press, 1995.

FRAGA, Mariana A.; PESSOA, Rodrigo S.; MASSI, Marcos; MACIEL, Homero S. Carbeto de silício como material base para sensores MEMS de uso aeroespacial: uma visão geral. *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 19, n. 3, p. 274-290, 2014. Disponível em:

<https://www.scielo.br/j/rmat/a/5qYgFpcTdyZcvcZCdLkVL3H/?format=pdf&lang=pt>.
Acesso em: 29 mar. 2025.

GIDOPOULOS, N. I.; GROSS, E. K. U. Electronic non-adiabatic states: towards a density functional theory beyond the Born-Oppenheimer approximation. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, v. 372, n. 2011, 2014.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, v. 136, n. 3B, 1964.

HUMPHREYS, R. G.; BIMBERG, D.; CHOYKE, W. J. Solid State Communications. *Solid State Communications*, v. 39, p. 163-167, 1981.

KIRCHNER-HALL, N. E. et al. Extensive benchmarking of DFT+U calculations for predicting band gaps. *Applied Sciences (Switzerland)*, v. 11, n. 5, 2021.

KOHN, W. Nobel Lecture: electronic structure of matter-wave functions and density functionals. *Reviews of Modern Physics*, v. 71, p. 1253-1266, 1999.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, v. 140, p. A1133-A1138, nov. 1965.

KOLLER, D.; TRAN, F.; BLAHA, P. Improving the modified Becke-Johnson exchange potential. *Physical Review B*, v. 85, p. 155109, 2012.

LI, Bo; MICHAELIDES, Angelos; SCHEFFLER, Matthias. Density functional theory study of flat and stepped NaCl(001). *Physical Review B*, v. 76, n. 7, p. 075401, 2007.
DOI: 10.1103/PhysRevB.76.075401. Disponível em:
<https://www.researchgate.net/publication/50368471>. Acesso em: 8 abr. 2025.

- LIMA, Ariane A.; MENEZES, Natalia P. S.; AMORIM, Sthefany; THOMAZI, Byanca; ZANELLA, Fabiano; HEILMANN, Fernando; BURKARTER, Armando; DARTORA, Cesar A. Uma revisão dos princípios da conversão fotovoltaica de energia. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, São Paulo, v. 42, e20190191, 2020. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rbef/a/zmFYrhnnhLQ8dMHk7CDmSfs/?lang=pt>. Acesso em: 29 mar. 2025.
- LOW, J. et al. Band gap energy in silicon. *American Journal of Undergraduate Research*, v. 7, n. 1, 20 jun. 2008.
- MAKKAR, P.; NATH GHOSH, N. A review on the use of DFT for the prediction of the properties of nanomaterials. *RSC Advances*, v. 11, n. 41, p. 25306-25325, 2021.
- MORI, Vânia; SANTOS, Ronaldo Luiz Correa dos; SOBRAL, Luiz Gonzaga Santos. *Metalurgia do silício: processos de obtenção e impactos ambientais*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2007. 42 f. (Série Tecnologia Ambiental, 41). Disponível em: <https://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/328/1/sta-41.pdf>. Acesso em: 29 mar. 2025.
- MURNAGHAN, F. D. Finite deformations of an elastic solid. *American Journal of Mathematics*, v. 59, n. 2, 1937.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, v. 77, p. 3865-3868, out. 1996.
- PERDEW, J. P. et al. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Physical Review Letters*, v. 100, n. 13, 2008.
- PERDEW, J. P.; CHEVARY, J. A.; VOSKO, S. H.; JACKSON, K. A.; PEDERSON,

M. R.; SINGH, D. J.; FIOLETTI, C. Atoms, molecules, solids, and surfaces: applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, v. 46, p. 6671-6687, set. 1992. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.46.6671>. Acesso em: 20 dez. 2024.

PETERSEN, M. et al. Improving the efficiency of FP-LAPW calculations. *Computer Physics Communications*, v. 126, n. 3, p. 294-309, 2000. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0010-4655\(99\)00495-6](https://doi.org/10.1016/S0010-4655(99)00495-6). Acesso em: 29 mar. 2025.

PIRÔPO, Gilvan de Jesus. *Estudo teórico das propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas dos compostos ScPO₄, YPO₄ e LuPO₄*. 2022. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2022.

SANTOS, Ytalo Rodrigues dos. *Utilizando a teoria do funcional da densidade para investigar propriedades estruturais e eletrônicas de perovskitas com aplicações em células fotovoltaicas*. 2023. Trabalho de Conclusão de Curso (Física) – Universidade Federal do Tocantins, Araguaína, 2023. 62 f. Disponível em: <https://repositorio.uft.edu.br/handle/11612/6353>. Acesso em: 9 jun. 2025.

SILVA, Mara Rúbia da. Silício – estudo de suas características e do seu parâmetro de rede utilizando o programa WIEN2K. In: *XXVIII Encontro Nacional de Engenharia de Produção*, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 13 a 16 out. 2008. Anais. Rio de Janeiro: [s.n.], 2008.

SOUSA, O. M.; MELO, A. H. N.; FREITAS, S. M. Uma avaliação dos potenciais LDA, GGA-PBESol, BJ, mBJ original, mBJ P-presente e mBJ P-semicondutor em cálculos dos band gaps dos semicondutores: ZnO, GaN, TiO₂ e SnO₂ utilizando a teoria funcional da densidade. *Scientia Plena*, Aracaju, v. 13, n. 3, p. 1-7, 2017. Disponível em: <http://www.scientiaplenu.org.br/sp/article/view/3573>. Acesso em: 14 maio 2025.

SCHUBERT, E. Fred. *Light-Emitting Diodes*. 2. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2006. Disponível em: https://assets.cambridge.org/97805218/65388/excerpt/9780521865388_excerpt.pdf. Acesso em: 29 mar. 2025.

THEODOROU, G.; TSEGAS, G.; KAXIRAS, E. Theory of electronic and optical properties of 3C-SiC. *Journal of Applied Physics*, v. 85, n. 4, 1999.

TRAN, F.; BLAHA, P. Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. *Physical Review Letters*, v. 102, p. 226401, jun. 2009. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.102.226401>. Acesso em: 29 mar. 2025.

VAN MOURIK, T.; BÜHL, M.; GAIGEOT, M.-P. *Density functional theory across chemistry, physics and biology*. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, v. 372, n. 2011, 2014. Disponível em: <https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rsta.2012.0488>. Acesso em: 29 mar. 2025.

WILK, G. D.; WALLACE, R. M.; ANTHONY, J. M. High- κ gate dielectrics: current status and materials properties considerations. *Journal of Applied Physics*, v. 89, n. 10, p. 5243-5275, 15 maio 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.1361065>. Acesso em: 29 mar. 2025.

WU, Zhigang; COHEN, R. E. More accurate generalized gradient approximation for solids. *Physical Review B*, v. 73, n. 23, p. 235116, 2006. DOI: 10.1103/PhysRevB.73.235116.