

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
COORDENAÇÃO DE PESQUISA

PROGRAMA INSTITUCIONAL DE BOLSAS DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA
PIBIC

Título do Projeto

Estudo das propriedades dos sólidos cristalino via simulação
computacional baseados na DFT

Título do Plano de Trabalho

Estudo teórico-computacional das propriedades estruturais e eletrônicas
de sólidos cristalinos

Área do conhecimento: Ciências exata e da terra
Subárea do conhecimento: Física
Especialidade do conhecimento: Física da matéria condensada

Relatório Final

Período da bolsa: de setembro 2021 a agosto de 2022

Este projeto é desenvolvido com bolsa de iniciação científica

PIBIC/CNPq

Luiz Felipe Cunha Santos
Adilmo Francisco de Lima

SUMÁRIO

1. Introdução.....	3
2. Objetivos.....	5
3. Metodologia.....	5
3.1 Aproximação de Born-Oppenheimer.....	5
3.2 Teoria do funcional da densidade.....	6
3.3 Funções de base <i>Linear Augumented Plane Wave</i> (LAPW).....	10
3.4 Aproximações para a energia de troca e correlação eletrônica.....	11
4. Ferramenta computacional.....	14
5. Propriedades dos Sólidos.....	15
6. Resultados e Discussões.....	17
6.1 Parâmetros de rede.....	17
6.2 Energia de band gap.....	19
6.3 Estrutura de bandas de energia.....	21
6.4 Densidade de Estados.....	23
7. Conclusões.....	26
8. Perspectivas.....	27
9. Referências.....	27

1. Introdução

No início do século XX, com os interesses em compreender a estrutura da matéria, vários experimentos foram realizados, mas vários deles permaneceram sem explicação com base no conhecimento da época [1]. A busca por essas explicações causou o desenvolvimento da mecânica quântica. Um dos responsáveis pelo desenvolvimento da mecânica quântica foi Erwin Schrödinger que introduziu uma equação donde é possível calcular a forma das ondas de De Broglie. Com a equação de Schrödinger é possível também entender o átomo de hidrogênio ou átomos com apenas um elétron. Porém, com essa metodologia não foi possível estudar os átomos com mais de um elétron.

Para obter as propriedades dos átomos multieletrônicos, moléculas e sólidos foi necessário à procura de um método que pudesse solucionar a equação para um sistema constituído de muitos corpos, então foram elaborados vários modelos e técnicas para a obtenção dessas propriedades [3].

Os modelos baseados nos funcionais da densidade eletrônica foram inicialmente propostos por Thomas e Fermi enquanto a mecânica quântica ainda estava em desenvolvimento [3]. Esses modelos foram estudados e estendidos por Dirac, para melhor expressar a energia do estado fundamental em termos de densidade eletrônica. Logo após vieram os métodos desenvolvidos por Hartree e Fock para o estudo de átomos e moléculas. Posteriormente, surgiu o formalismo da teoria do funcional da densidade com as publicações dos trabalhos de Hohenberg-Kohn-Sham [4, 5].

A teoria do funcional da densidade aliada aos métodos de cálculos de estrutura eletrônica e implementação em códigos computacionais tem contribuído de forma significativa no estudo de física do estado sólido. É possível obter diversas propriedades fundamentais da matéria (propriedades estruturais, eletrônicas, de ligação, magnéticas, entre outras) com alto grau de confiabilidade. A obtenção desses bons resultados depende fortemente da escolha do funcional/potencial de troca e correlação eletrônica empregado na realização do cálculo.

A primeira proposta para a aproximação da energia de troca e correlação usada em cálculos baseados em DFT foi a da Aproximação da Densidade Local (LDA – *local density approximation*). Esta aproximação é mais utilizada em sistemas homogêneos, uma vez que, quando a densidade eletrônica varia muito alguns resultados podem não ter

boa concordância quando comparado ao experimental. Uma alternativa a LDA veio com a criação da Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA – *generalized gradient approximation*), em que se tem uma função que além de depender da densidade eletrônica, ela depende também do gradiente desta. Este potencial foi proposto com o objetivo de descrever resultados para sistemas não homogêneos em melhor acordo com o experimental.

Entretanto, apesar das aproximações LDA e GGA descreverem muito bem estruturas de bandas de sistemas metálicos, mesmo aqueles mais complexos, elas subestimam os valores dos band gaps dos isolantes e semicondutores em comparação àqueles previstos experimentalmente.

Existem outras alternativas além das aproximações LDA e GGA, como os funcionais Híbridos, o potencial de troca de Becke e Johnson (BJ) e o potencial de troca modificado de Becke e Johnson (mBJ). Os funcionais não-locais híbridos são aqueles em que uma fração de troca exata substitui uma fração da energia de troca da LDA ou GGA. Estes funcionais misturam características do método de Hartree-Fock com a DFT. Estes funcionais vêm obtendo bons resultados. Porém, o custo computacional envolvido é bastante alto e o estudo de sistemas mais complexo fica limitado. Uma alternativa aos funcionais híbridos são os potenciais de troca BJ e o mBJ. Esse último em especial vem descrevendo muito bem as energias de *band gap* e propriedades ópticas de vários sistemas.

Para resolver as equações de Kohn-Shan alguns métodos de cálculo foram elaborados com o decorrer do tempo. Entre esses pode-se citar o PAW (*projektor augmented wave*), o FP-LAPW (*full potencial augmented plane wave*) e FP-LMTO (*full potential linear muffin-tin orbital*). Esses métodos de cálculos são implementados em códigos computacionais para assim, determinarem de diversas propriedades dos sólidos cristalinos. Alguns desses códigos computacionais são VASP (*Vienna Ab-initio Simulation Package*), SIESTA e o WIEN2k.

Neste projeto de iniciação científica, foram escolhidos alguns materiais de estruturas cristalinas simples e propriedades estruturais e eletrônicas já estabelecidas na literatura para realizar a aplicação das metodologias de cálculos baseados na teoria do funcional da densidade. Os sistemas investigados foram: Cloreto de Lítio (LiCl), Carboneto de Zircônio (ZrC) e o Nitreto de Gálio (GaN), dos quais apresentam propriedades bem descritas na literatura, sendo elas: isolante, semicondutor e condutor elétricos respectivamente. Foram testadas diferentes aproximações para os funcionais de

troca e correlação eletrônica no cálculo dos parâmetros de rede, como a LDA e a GGA. Para a determinação das propriedades eletrônicas como estrutura de bandas, energia de *band gap* e densidade de estados, foram realizados cálculos adicionais com o potencial de troca mBJ. Os resultados dos cálculos são comparados com resultados experimentais publicados na literatura.

2. Objetivos

- Calcular propriedades estruturais e eletrônicas de três compostos de estrutura cristalina simples com propriedades eletrônicas bem documentadas na literatura. Sendo estes o Cloreto de Lítio (LiCl), o Carbonato de Zinco (ZrC) e o Nitreto de Gálio (GaN).
- Revisar a literatura acerca dos métodos de cálculos baseado na Teoria do Funcional da Densidade que esta implementada no código computacional WEN2k.
- Determinar na base da estrutura de bandas se o material é condutor, semiconductor ou isolante elétrico.

3. Metodologia

3.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Os átomos multieletrônicos, as moléculas e os sólidos possuem um grande número de partículas que interagem e podem ser descritos como sistemas compostos por N elétrons e M núcleos. Para eles a equação de Schroedinger independente do tempo se compõe na seguinte forma:

$$H\Psi(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M, \vec{r}_1; \sigma_1, \dots, \vec{r}_N; \sigma_N) = E\Psi(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M, \vec{r}_1; \sigma_1, \dots, \vec{r}_N; \sigma_N) \quad (3.1)$$

Essa função de onda depende das coordenadas nucleares $\vec{R}$, das coordenadas espaciais $\vec{r}$ dos elétrons e das coordenadas de spin σ , o spin é uma característica intrínseca das partículas e não foi previsto pela mecânica quântica de Schroedinger [5]. O operador hamiltoniano não relativístico para um sistema composto por vários corpos interagentes é [5]:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\vec{\nabla}_i^2 \vec{R}_i}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\vec{\nabla}_i^2 \vec{r}_i}{m_i} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} \quad (3.2)$$

Os dois primeiros termos da equação acima referenciam o operador energia cinética dos núcleos e dos elétrons, e os três últimos termos são referentes a energia potencial como consequência das interações eletrostáticas entre elétron-núcleo e núcleo-núcleo. A resolução de um problema cujo hamiltoniano tem a forma da equação (3.2) pode envolver uma serie de

aproximações. Uma primeira dessas aproximações quando se aplica os métodos de cálculos baseados na Teoria do funcional da Densidade, de Hartree-Fock (HF) ou Pós-Hartree-Fock (Pós-HF) é a denomina de aproximação de Born-Oppenheimer.

A aproximação de Born-Oppenheimer considera que o movimento nuclear pode ser estudado separadamente do movimento eletrônico, esse fato vem da diferença entre a massa do núcleo e a massa do elétron que é muito menor, cerca de 1836 vezes menor que o núcleo. Por conta disso, uma simples mudança de posição do núcleo o elétron responde quase que imediatamente. Dessa forma, pode-se considerar o núcleo com posição fixa e resolver a equação para o sistema eletrônico sob o potencial estático do núcleo. Sendo assim, realizando algumas alterações no hamiltoniano 3.2, isto é, reescrevendo os termos de energia como operadores de forma que:

$$T_{\vec{R}} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\vec{\nabla}^2 \vec{r}_i}{M_i} \quad (3.3)$$

$$T_{\vec{r}} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\vec{\nabla}^2 \vec{r}_i}{m_i} \quad (3.4)$$

$$V(\vec{r}, \vec{R}) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} \quad (3.5)$$

A equação (3.2) se reduz a:

$$H = T_{\vec{R}} + T_{\vec{r}} + V(\vec{r}, \vec{R}) \quad (3.6)$$

O núcleo sendo considerado estático sua energia cinética é zero, ou seja, a equação (3.3) é então desprezada no hamiltoniano assim como as interações núcleo-núcleo, último termo da equação (3.5). Como consequência dessa aproximação o problema se reduz apenas em resolver a equação de Schroedinger da parte eletrônica. Portanto, pode-se reescrever o hamiltoniano puramente eletrônico da forma:

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\vec{\nabla}^2 \vec{r}_i}{m_i} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.7)$$

A energia total do sistema é dada pela soma da energia da parte eletrônica com o do termo de repulsão internuclear, que foi considerado constante. Como dito antes, essa

é umas das primeiras aproximações adotadas em métodos de cálculos baseados na DFT, HF e Pós-HF [6].

3.2 Teoria do Funcional da Densidade

Um dos métodos para cálculos de estruturas eletrônicas de átomos, moléculas ou sólidos de grande sucesso na literatura são aqueles baseados na teoria do funcional de densidade (DFT) [5]. Essa teoria se baseia na ideia de que a energia total, com todas as interações, é um funcional da densidade eletrônica e que o valor mínimo para esse funcional é exatamente o estado de mínima energia, logo, o estado fundamental. A densidade eletrônica pode ser escrita da seguinte forma:

$$\rho(\vec{r}) = N \sum_{\sigma} \int \dots \int |\Psi(\vec{r} ; \sigma_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \sigma_N)|^2 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N \quad (3.1)$$

Assim, diferentemente da função de onda, a densidade eletrônica depende somente de três variáveis espaciais, o que gera, do ponto de vista computacional, uma economia para a realização dos cálculos, ao ser comparado com métodos que levam em consideração a função de onda, como é os métodos de cálculos que se baseiam na teoria de Hartree-Fock. Portanto, a densidade eletrônica é objeto-chave na DFT como podemos ver tanto nos teoremas de Hohenberg e Kohn [7], como nas equações de Kohn e Sham [8].

A fundamentação teórica da DFT tem como base dois teoremas provados por Hohenberg e Kohn em 1964 [7]. O primeiro afirma que, para um sistema de N partículas interagentes numa região finita do espaço, o potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$ é um funcional único, com exceção de uma constante, da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$. Ou seja, existe uma correspondência um-a-um entre a densidade eletrônica do estado fundamental ρ_o e o potencial externo.

O teorema promove, então, o uso da densidade eletrônica como a variável central, na qual $\rho(\vec{r})$ determina de forma única o potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, também determina a função de onda do estado fundamental $\Psi_o(\vec{r})$, a energia cinética e a energia potencial. Com isso a energia total desse sistema se torna:

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] + U_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (3.2)$$

O potencial no qual os elétrons se movimentam se apresentam na forma:

$$V_{ext}(\vec{r}) = \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i) \quad (3.3)$$

O operador potencial externo é a soma de todos os possíveis potenciais sob os quais a partícula está sujeita, o que nos dá:

$$V_{ext}(\vec{r}) = \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.4)$$

Onde $V_{ext}(\vec{r})$ é a energia de atração nuclear sentida por um elétron em uma dada coordenada espacial $\vec{r}$.

Se reescrevermos a equação (3.2), temos:

$$E[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + F_{HK}[\rho(\vec{r})] \quad (3.5)$$

Sendo o último termo da direita da equação um funcional universal de Hohenberg e Kohn (HK).

O segundo teorema nos diz que a energia do estado fundamental é sempre menor que a energia de uma densidade teste $\tilde{\rho}(\vec{r})$, cuja densidade difere da densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_o(\vec{r})$. Portanto, se $\rho_o(\vec{r})$ é conhecido, é possível calcular a energia do estado fundamental, E_o , mesmo que a função de onda não seja encontrada. Porém, o teorema não nos diz como encontrar densidade eletrônica, apenas diz ser possível. Para que esses teoremas ganhem um sentido prático na solução de um problema quântico de muitos corpos interagentes, foi necessária a introdução do formalismo de Kohn-Sham [7].

Kohn e Sham consideraram um sistema idealizado auxiliar de N partículas não interagentes, $v_{aux}(\vec{r})$, sujeito a um campo com potencial externo, que tinha o papel de criar a densidade eletrônica equivalente à densidade real, em condição de que a densidade desse sistema idealizado fosse igual a densidade eletrônica fundamental do sistema real, ou seja, $\rho_{aux}(\vec{r}) = \rho_o(\vec{r})$. Logo seria possível mapear as propriedades do estado fundamental do sistema real segundo Hohenberg-Kohn. Matematicamente, podemos escrever esse procedimento da seguinte forma:

$$H_{aux} \equiv \sum_{i=1}^N h_i \rightarrow h_i^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{aux}(\vec{r}_i) \quad (4.1)$$

Aplicando as propriedades do sistema não interagente, Kohn e Sham reescreveram o funcional universal, $F_{HK} = [\rho(\vec{r})]$ da forma:

$$F_{KS}[\rho] = T_S[\rho] + V_H[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (4.2)$$

onde o termo $V_H[\rho]$ é a expressão para a interação eletrostática relacionada a teoria de Hartree, e E_{XC} é a energia de troca-correlação contendo as contribuições quânticas para a energia cinética T_c , assim como as correções quânticas para as interações de dois corpos U_{XC} . Assim obtemos o funcional energia de Kohn-Sham, é da forma de:

$$E[\rho] = T_S[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int \rho(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + E_{XC}[\rho] \quad (4.3)$$

o segundo termo da equação, $V_H[\rho]$, é responsável pela interação eletrostática.

Pelo método variacional de Rayleigh-Ritz, pode-se usar as regras de derivação funcional e mostrar que o conjunto de orbitais que minimiza a expressão (4.3) satisfaz as equações de Kohn-Sham:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (4.4)$$

onde o potencial efetivo de Kohn-Sham é dado por:

$$V_{eff}(\vec{r}) = v_{aux}(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{XC}(\vec{r}) \quad (4.5)$$

e $v_{XC}(\vec{r})$, é o potencial de troca de correlação, gerado a partir da derivada funcional de E_{XC} . Da equação (4.4), temos que $\varphi_i(\vec{r})$ são os orbitais e ε_i são as energias de Kohn-Sham. A densidade eletrônica do estado fundamental é:

$$\rho_o(\vec{r}) = \sum_i |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (4.6)$$

Para resolver as equações de Kohn-Sham, é preciso adotar o procedimento autoconsistente, já que o potencial efetivo depende da densidade eletrônica, a qual depende dos orbitais que estão sendo procurados [5], deve-se seguir o esquema mostrado na figura abaixo.

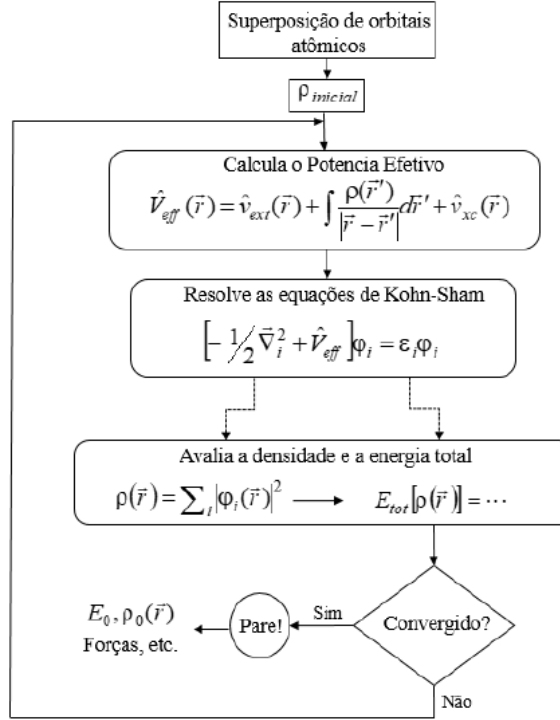


Figura 1: Fluxograma para a resolução interativa das equações de Kohn-Sham.[5]

3.3 Funções de base *Linear Augmented Plane Wave* (LAPW)

A obtenção da estrutura eletrônica de um material através do formalismo da DFT exige uma representação matemática para os orbitais eletrônicos. Então, deve-se expandir a função orbital em um conjunto de funções de base; porém, o teorema de Bloch para sistemas periódicos deve ser respeitado, logo, as funções de base devem assumir a seguinte forma:

$$\varphi_j^{(\vec{k})}(\vec{r}) = \sum_{l=1}^M c_{jl}^{(\vec{k})} \varphi^{(\vec{k})}(\vec{r}) \quad (5.1)$$

o vetor $\vec{k}$ determina a primeira zona de Brillouin, e $\varphi^{(\vec{k})}(\vec{r})$ determinam as funções de Bloch para os sólidos. Nesse contexto de construir funções de base que permitam a solução das equações de Kohn e Shan numericamente, vários tipos de funções de base foram desenvolvidos [14,15] Existem as funções de base do tipo *Augmented Plane Wave* (APW), *Linearized Augmented Plane* (LAPW), *Linear Muffitin Orbital* etc que estão associadas aos métodos de cálculo do tipo *all-electrons*. Como também existem aqueles

métodos que estão baseados pseudopotenciais como as funções de base do tipo ondas planas

As funções de base do tipo LAPW é uma modificação das funções de base do tipo APW [14,15]. Nelas, a aproximação muffin-tin é adotada para um potencial cristalino real. Dentro das esferas muffin-tin o potencial sofre fortes variações, mas na região intersticial o potencial é mais suave. Esses detalhes permitem e sugerem diferentes expansões das funções de ondas eletrônicas para as duas regiões diferentes mencionadas. Para a parte esférica ou das esferas muffin-tin, teremos:

$$\varphi(\vec{r}') = \sum_{lm} A_{lm} Y_{lm}(\hat{r}') u_l(r', E_l) \quad (5.2)$$

Na equação acima, $Y_{lm}(\hat{r}')$ são os já conhecidos harmônicos esféricos, r' é um vetor radial e $u_l(r', E_l)$ é uma função que satisfaz a solução da parte radial da equação de Schroedinger. Para a região intersticial, podemos considerar os elétrons praticamente livres, uma vez que o potencial é mais suave, assim pode-se escrever:

$$\varphi_{\vec{G}}^{(\vec{k})}(\vec{r}) = \Omega^{\frac{-1}{2}} \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}} e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} \quad (5.3)$$

com Ω representando o volume da célula unitária e $\vec{G}$ um vetor da rede recíproca.

Um problema que surge com essas considerações é que as funções de base não são contínuas nas bordas da esfera. Isso vai contra a condição de que as funções de onda devem ser contínuas, unívocas e ter derivadas contínuas nas duas regiões. Dessa forma, a resolução de um problema variacional não linear para cada valor esperado de E_l exige um alto custo computacional. Para corrigir esse problema foi desenvolvida a base do tipo LAPW. Nesse caso, uma série de Taylor para uma dada energia é adotada. Então, as funções de ondas ficam definidas como:

$$\varphi_{\vec{G}}^{(\vec{k})}(\vec{r}) = \left\{ \begin{array}{l} \Omega^{\frac{-1}{2}} \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}} e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} \\ \sum_{lm} [A_{lm}(\vec{K} + \vec{G}) u_l(r', E_l) + B_{lm}(\vec{K} + \vec{G}) \dot{u}_l(r', E_l)] Y_{lm}(\vec{r}) \end{array} \right. \quad (5.4)$$

3.4 Aproximações para a energia de troca e correlação eletrônica

O funcional energia de troca-correlação E_{xc} (4.3), é um termo que contém contribuições da energia cinética T_c , e do movimento correlacionado dos elétrons. Esse termo, é a princípio, não conhecido como um funcional da densidade eletrônica. Esse é o motivo pelo qual o método de Kohn-Sham não ser totalmente exato.

Sabendo que os elétrons se mantêm afastados devido as repulsões instantâneas, eles se movem como se possuíssem um buraco ao seu redor, isso é devido ao princípio de exclusão de Pauli que não permite elétrons com mesmo *spin* numa mesma região do orbital. O termo E_{xc} contém também a correlação de Fermi, associada ao *spin*, bem como a de Coulomb, associada a carga do elétron. Ainda deve-se considerar que o elétron e o buraco de troca-correlação se movem pelo material como uma única entidade, uma vez que são inseparáveis, os chamamos de quase-partícula e seu movimento é aproximadamente independente do movimento dos demais.

Pode-se definir uma densidade de pares $\rho_2 = (\vec{X}_1, \vec{X}_2)$, relacionada com a interação elétron-elétron e com a probabilidade condicional que impede o elétron interagir consigo mesmo, da seguinte forma:

$$h_{xc}(\vec{X}_1, \vec{X}_2) = \frac{\rho(\vec{X}_1, \vec{X}_2)}{\vec{X}_1} - \rho\vec{X}_2 \quad (6.1)$$

o operador de Coulomb que é definido como U_{ee} , escrito em termos dessas densidades tem a seguinte forma:

$$\begin{aligned} E_{ee} &= \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \\ &= \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_1(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_1(\vec{r}_1)h_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \end{aligned} \quad (6.2)$$

onde a primeira integral dupla do lado direito representa a interação eletrostática clássica entre as distribuições de carga, e a segunda, representa a interação entre a densidade de carga e a distribuição de carga do buraco de troca-correlação responsável pela contribuição da energia decorrente dos efeitos de correlação [5]. Então, a energia de troca-correlação será dada por:

$$E_{xc} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_1(\vec{r}_1)h_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (6.3)$$

Podemos determinar a energia conhecendo $h_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, mas é necessárias aproximações para determinar a energia dessa interação. A primeira aproximação elaborada nesse sentido foi a de densidade local (Local Density Approximation - LDA). Uma generalização dessa para sistemas magnéticos foi desenvolvida, tal qual ficou conhecida como Local Spin Density Approximation (LSDA) [13]. A partir dessa e do

conhecimento de suas falhas, várias outras aproximações foram elaboradas, dentre elas as aproximações do gradiente generalizado que possui diversas parametrizações [11]. Essa última por sua vez ainda não conseguia descrever corretamente propriedades eletrônicas, magnética e ópticas de vários materiais. Nesse sentido, nos últimos anos, foram desenvolvidos potenciais de troca que combinados com a correlação eletrônica das aproximações LDA e GGA passaram a corrigir várias falhas dessas duas últimas aproximações [9,10].

A LDA, proposta por Kohn e Sham, é formulada a partir de um sistema hipotético, denotado por Jellium. Nesse sistema a quantidade de elétrons é infinita, porém sua densidade eletrônica é finita e constante, e se movem sobre uma distribuição de prótons. Com esses argumentos, foi substituída a energia de troca-correlação, equação (6.3) por:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho) d\vec{r} \quad (6.4)$$

O termo $\varepsilon_{xc}(\rho)$, é a energia de troca-correlação do sistema hipotético, Jellium.

Essa aproximação apesar de bastante útil no início das simulações de propriedades de materiais, apresentou vários problemas na descrição de propriedades eletrônicas de semicondutores e isolantes, bem como nas propriedades magnéticas de sistemas de metais de transição, terras-raras e óxidos. O caso mais falado na literatura é da predição do estado não ferromagnético para o Fe na estrutura cristalina do tipo de corpo centrado [11]. Um avanço na aproximação para o funcional de troca e correlação eletrônica se deu com o desenvolvimento da aproximação do gradiente generalizado e suas parametrizações [11].

Uma nova aproximação que corrige algumas falhas da LSDA foi introduzida e é denotado como aproximação do gradiente generalizado (GGA). Uma forma de introduzir o gradiente da densidade eletrônica é definindo uma extensão para a equação (6.4).

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (6.5)$$

Em relação a LDA, a aproximação GGA melhora consideravelmente várias propriedades atômicas, moleculares e dos sólidos [11], em relação ao band gap de energia de semicondutores e isolantes, essa aproximação também falha consideravelmente.

Existem sistemas em que essa aproximação pode prever que o material é metálico, sendo na verdade um semicondutor [11]. Ela também não descreve corretamente algumas propriedades magnéticas de óxidos de metais de transição ou contendo terra-raras.

Com o intuito de melhorar a descrição da energia de band, *band gap*, dos semicondutores e isolantes, Tran e Blaha apresentaram uma versão modificada do potencial de Becke-Johnson (ficando conhecido pela sigla mBJ) [9,10]. Essa versão modificada produz estruturas eletrônicas com energias de *band gap* e propriedades ópticas de vários semicondutores e isolantes em boa concordância com os resultados experimentais [12]. Nessa metodologia, o termo de troca eletrônica é acoplado com o termo de correlação da LDA ou GGA. O potencial proposto por Tran e Blaha tem a seguinte forma:

$$V_{x,\sigma}^{mBJ}(\vec{r}) = CV_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(\vec{r})}{\rho_{\sigma}(\vec{r})}} \quad (6.6)$$

Da equação (3.17), $\rho_{\sigma}(\vec{r})$ é a densidade eletrônica, $t_{\sigma}(\vec{r})$ é a densidade de energia cinética de uma partícula com spin σ e $V_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r})$ é o potencial de Becke-Roussel (BR). O termo c é escolhido de tal maneira que dependa linearmente da raiz quadrada da média de $\frac{|\vec{\nabla}\rho|}{\rho}$ [9,10].

É importante ressaltar que o potencial modificado de Becke-Johnson não é um funcional da energia, uma vez que não são permitidas derivadas funcionais. Nesse caso, sua utilidade é apenas na descrição de propriedades eletrônicas, magnéticas e ópticas dos materiais. Propriedades dos materiais que necessitam da minimização da energia não podem, a princípio, ser aplicada esse tipo de metodologia. Além disso, matérias fortemente correlacionados contendo elementos terras-raras não são bem descritos utilizando esse potencial.

4. Ferramenta computacional

O código computacional denominado de WIEN2k consiste num grande conjunto de programas individuais (na sua maioria escrito em Fortran 90), que estão ligados entre si através de scripts tcsh-shell que representam um determinado fluxo de trabalho. Com esta estrutura modular o WIEN2k é muito flexível e pode ser executado usando programas dedicados a uma tarefa específica.

A primeira tarefa de cada cálculo consiste em definir alguns dados de entrada para criar o arquivo de entrada denominado de struct. Nele, define-se o tipo de rede cristalina, os parâmetros da rede, os átomos do composto e as suas posições. Define-se também o raio das esferas muffi-tin de cada átomo da rede.

O próximo passo seria verificar a simetria da nova estrutura gerada, definir os estados eletrônicos de valência e caroço, escolher o funcional de troca e correlação eletrônica e divisão de pontos k na zona de Brillouin.

Após a montagem dos arquivos de entrada e preparada a densidade carga inicial, executa-se o ciclo autoconsistente. Ele consiste em um fluxo de trabalho complexo que utiliza vários programas diferentes. Os principais passos são:

(1) lapw0 que calcula o potencial colombiano e de troca e correlação a partir da densidade de carga inicial,

(2) lapw1 que calcula os valores próprios de valência e semi-caroço em todos os k-pontos solicitados,

(3) lapw2 que calcula a valência da densidade dos elétrons,

(4) Icore que calcula os autovalores do caroço e densidade eletrônica de caroço e o (5) mixer que adiciona as densidades de caroço e de valência e mistura a densidade total com as densidades das interações anteriores.

Após a convergência dos cálculos, ou seja, concluídos os sucessivos ciclos autoconsistentes em que são atribuídos critérios de convergência em energia total e em densidade de carga, pode-se partir para o cálculo das propriedades fundamentais dos sistemas em estudo. Para o cálculo de determinada propriedade, programas adicionais deverão ser executados, bem como a preparação de novos dados de entrada.

5. Propriedades dos sólidos

O problema de elétrons em um sólido deve ser trado do ponto de vista dum problema de muitos corpos. O hamiltoniano completo do sólido contém tanto o potencial que descreve a interação de elétrons com os núcleos, quanto o potencial devido às interações elétron – elétron.

Na aproximação do elétron independente, estas interações são aproximadas por um potencial efetivo $V_{eff}(\vec{r})$. O fato de que os íons em um cristal estão dispostos num arranjo periódico regular, implica numa periodicidade espacial do potencial $V_{eff}(\vec{r})$ com

respeito a translações envolvendo vetores de uma das 14 redes de Bravais $\vec{R} = \sum_{i=1}^3 m_i \cdot \vec{a}_i$. Nas equações de Kohn – Sham isto significa que:

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{eff}(\vec{r} + \vec{R}) \quad (7.1)$$

Então, trabalha-se com equações de Schrödinger de um elétron, cuja a forma é

$$H\psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right) \psi = \varepsilon \psi \quad (7.2)$$

De acordo com o teorema de Bloch, os autoestados ψ do Hamiltoniano H , (solução da equação de Kohn – Sham) obedecem a seguinte condição:

$$\psi_k(\vec{r}) = \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}] u_k(\vec{r}) \quad (7.3)$$

em que $\vec{k}$ denota um vetor da primeira zona de Brillouin e $u_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r} + \vec{R})$ uma função que possui a mesma periodicidade da rede. Pode ser mostrado que a função de onda ψ_k pode ser escrita como segue:

$$\psi_{k(\vec{r}+\vec{R})} = \exp[i\vec{k} \cdot \vec{R}] \psi_k(\vec{r}) \quad (7.4)$$

tal que a densidade de probabilidade segue a seguinte igualdade $|\psi_k(\vec{r})|^2 = |\psi_k(\vec{r} + \vec{R})|^2$. A periodicidade da função $u_k(\vec{r})$ sugere que ela possa ser expandida em termos de um conjunto especial de ondas planas,

$$u_k(\vec{r}) = \sum_G C_G \exp[i\vec{G} \cdot \vec{r}] \quad (7.5)$$

cujas soma é sobre todos os vetores da rede recíproca definidos por $\vec{G} = \sum_{j=1}^3 m_j \cdot \vec{b}_j$ para valores inteiros de m_j e com a propriedade de que para qualquer vetor da rede no espaço real $\vec{a}_i$, $\vec{G} \cdot \vec{a}_i = 2\pi m_i$. Combinando as equações (7.3) e (7.4), obtém-se uma forma geral para a função de onda eletrônica em um potencial periódico:

$$\psi_k(\vec{r}) = \sum_G C_{k+G} \exp[i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] \quad (7.6)$$

Introduzindo-se a expressão acima na equação de Schrödinger, encontra-se:

$$H_k u_k(\vec{r}) = \left[\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{i} \vec{\nabla} + \vec{k} \right)^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] u_k(\vec{r}) = \varepsilon_k u_k(\vec{r}) \quad (7.7)$$

Para cada ponto k da primeira zona de Brillouin tem-se uma equação monoelétrica [16].

Note, ainda, que em termos do problema de autovalor especificado em (7.7), o vetor de onda $\vec{k}$ aparece somente como parâmetro no hamiltoniano. Isto se dá porque em um sólido $\vec{k}$ pode ser considerado uma variável contínua e, portanto, a relação entre ϵ_k e $\vec{k}$ determina uma família de funções contínuas, a partir da qual os níveis de energia são descritos. Tendo em mente que o conjunto de todas as funções de onda para dois valores de $\vec{k}$ que diferem por um vetor $\vec{G}$ devem ser idênticos, pode-se atribuir os índices n aos níveis de energia, de forma que, para um dado n , os autoestados e autovalores sejam funções periódicas de $\vec{k}$ [16]:

$$\begin{aligned}\psi_{n,(k+G)} &= \psi_{nk} \\ \text{e} \\ \epsilon_{n,(k+G)} &= \epsilon_{nk}\end{aligned}\tag{7.8}$$

Observe-se desta expressão que para um mesmo valor de k é possível associar diferentes valores de energia para um elétron. Daí então a necessidade de atribuirmos o índice de banda n às energias e as funções de onda de cada elétron. As informações contidas nas funções ϵ_{nk} determinam a estrutura de bandas do material. Para cada n , o conjunto de níveis eletrônicos especificados por ϵ_{nk} é chamado banda de energia [19,16].

Um conceito útil na análise de estrutura de bandas dos sólidos é o de densidade de estados (*Density of States* – DOS) como função da energia. A densidade de estados é definida como [19,20]:

$$g(\epsilon) = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_n \int \delta(\epsilon - \epsilon_{nk}) dk \tag{7.9}$$

Esta quantidade descreve os estados eletrônicos por unidade de volume para energias no intervalo entre ϵ e $\epsilon + d\epsilon$. A soma é sobre todos estados com energias definidas no intervalo $\epsilon \leq \epsilon_{nk} \leq \epsilon + d\epsilon$. Isto justifica o uso da função delta δ . O fator 2 leva em conta a degenerescência de *spin*.

Em muitos casos é conveniente converter a integral sobre o espaço $\vec{k}$ em uma integral sobre a energia:

$$g(\epsilon) = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_n \int_{\epsilon_{nk}=\epsilon} \frac{1}{|\nabla_{\vec{k}} \epsilon_{nk}|} dS_k \tag{7.10}$$

A equação (7.10) pode ser usada para calcular a densidade de estados sempre que a estrutura de bandas do sólido ε_{nk} for conhecida. As bandas de energia definidas por cada índice n (banda de valência e de condução) são funções periódicas do espaço recíproco e, em geral, suas derivadas existem. Segue daí que deve haver pontos no espaço $\vec{k}$ para os quais $|\vec{\nabla}_k \varepsilon_{nk}| = 0$. Estes pontos são ditos pontos críticos e introduzem uma característica importante na função $g(\varepsilon)$, as chamadas singularidades de van Hove. Estas singularidades ocorrem geralmente em pontos de maior simetria na primeira zona de Brillouin [20,17,18].

6. Resultados e discussões

6.1 Parâmetros de rede

Os sistemas estudados foram: Cloreto de Lítio (LiCl), Carboneto de Zircônio (ZrC) e o Nitreto de Gálio (GaN). Todos eles apresentam rede cubica de face centrada, do tipo cloreto de sódio, exceto o GaN, que apresenta estrutura tipo diamante (*zinc blend*), portanto $a = b = c$ e $\alpha = \beta = \gamma$. Abaixo podemos observar suas estruturas bem representadas por meio da ferramenta VESTA.

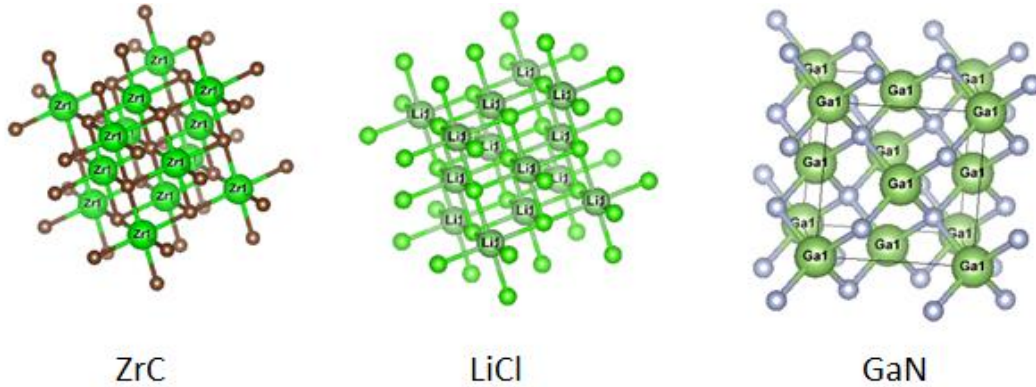


Figura 2: Imagens da estrutura dos compostos ZrC, LiCl e GaN, criadas com o auxílio do software VESTA.

Na Tabela 1 são apresentados os resultados do cálculo do parâmetro de rede (a) da célula unitária dos três compostos estudados (GaN, ZrC e LiCl) foram obtidos com diferentes aproximações para o funcional de troca e correlação eletrônica (LDA e PBE). Analisando a Tabela 1 é possível verificar que os cálculos dos parâmetros de rede são

melhores descritos usando a aproximação PBE. Como, por exemplo, para o GaN onde temos o valor de 4,5533 Å obtido através da aproximação PBE e de 4,520 obtido experimentalmente, possuindo um erro percentual de apenas 0,73%.

Como observado os volumes também possuem um erro percentual bem menor ao utilizarmos a aproximação PBE mesmo o erro sendo maior que o parâmetro de rede, já que este é o parâmetro de rede a terceira potência.

Tabela 1: Parâmetros de rede e volume da célula em angstrom, para as aproximações LDA e PBE com respectivos erros percentuais.

		LDA	Er%	PBE	Er%	Exp. ^a
ZrC	$a(\text{Å})$	4.6472	(0,87)	4.7192	(0,66)	4.688
	$V(\text{Å}^3)$	100.36	(2,65)	105.1005	(2,00)	103.03
LiCl	$a(\text{Å})$	4.9897	(1,63)	5.1270	(1,08)	5.072
	$V(\text{Å}^3)$	124.23	(4,79)	134.77	(3,28)	130.48
GaN	$a(\text{Å})$	4.4657	(1,92)	4.5533	(0,73)	4.520
	$V(\text{Å}^3)$	89.0571	(5,66)	94.4014	(2,23)	92.34

^aReferência: [24]

É interessante observar que o cálculo do parâmetro de rede do composto GaN proporcionou um erro percentual bem maior do que no cálculo dos outros compostos e pode estar relacionado a escolha do parâmetro de rede experimental que é tomado como referência para o cálculo da diferença. Uma investigação mais detalhada de outros valores experimentais do parâmetro de rede do GaN devem ser realizados.

6.2 Energia de *bandgap*

Nos materiais semicondutores, à temperatura de zero Kelvin, todos elétrons encontram-se na banda de valência. Neste estado, o semicondutor tem características de um isolante elétrico. À medida que a temperatura aumenta, os elétrons absorvem energia e podem passar para a banda de condução. Esta "quantidade" de energia necessária para que o elétron efetue essa transição é chamada de *band gap*.

Para entendermos como se dá a condução elétrica em um semicondutor primeiramente precisamos entender como se comportam os átomos num sólido. Dois átomos separados possuem, cada um, seus estados de energia quantizados, conforme descreve a mecânica quântica. Ao aproximarmos esses dois átomos suas funções de onda

começam a se sobrepor. As camadas mais internas desses átomos são pouco influenciadas pela proximidade entre eles devido ao fato de os elétrons estarem mais “presos” ao núcleo atômico. Entretanto as camadas mais externas são bastantes influenciadas pela distância, fazendo com que as autofunções dos átomos se sobreponham, e, ao se sobrepor, os níveis de energia se modificam.

Um sólido é composto de vários átomos muito próximos um ao outro, de maneira que as autofunções de cada átomo influenciam a do átomo vizinho. O efeito da aproximação faz com que os elétrons das camadas mais externas de um átomo compartilhem níveis de energia. Quando consideramos N átomos de uma mesma espécie, o efeito da proximidade faz com que seus níveis de energia se desdobrem N vezes. A distância entre os átomos vai ser responsável pela sobreposição dos níveis de energia, sendo assim, devido ao grande número de átomos próximos num sólido, os níveis de energia vão ser tão próximos um do outro que na verdade parecerão uma banda contínua de energia.

Os elétrons afetados são aqueles que estão na banda de valência, ou seja, aqueles menos ligados ao núcleo. A sobreposição das funções de onda dos elétrons faz com que os níveis de energia se alarguem, fazendo surgir bandas de energia e bandas proibidas, ou seja, intervalos de energia proibida entre uma banda e outra. No sólido trabalha-se com a configuração da célula unitária de uma rede cristalina, com a análise desta célula podemos entender o comportamento do sólido.

Os valores calculados das energias de *band gap* do LiCl e do GaN utilizando as aproximações LDA, PBE e do potencial modificado de Becke e Johnson (mBJ) são apresentados na Tabela 2 juntamente com os valores experimentais encontrados na literatura [21]. Usando-se as aproximações PBE e LDA, verificam-se valores da energia de *band gap* é muito abaixo dos valores que se observam experimentalmente. Verifica-se que utilizando o PBE, a energia de *band gap* é um pouco melhor em relação ao cálculo com LDA. A subestimação da energia de *band gap* de isolante e semicondutores é um problema já bem conhecido na literatura das aproximações dos funcionais de troca e correlação eletrônica LDA e PBE. No caso específico do ZrC, por ser um composto metálico, não possui um *band gap*, já que o mesmo é um condutor.

Tabela 2: Energia de *band gap* em eV para os compostos ZrC, LiCl, e GaN calculada através das aproximações LDA, PBE e mBJ.

ZrC	LiCl	GaN
-----	------	-----

<i>LDA</i>	Metálico	6.184	1.675
<i>PBE</i>	Metálico	6.533	1.671
<i>mBJ</i>	Metálico	8.674	2.863
<i>Exp.</i>	Metálico ^a	9.4 ^a	3.20 ^a

^aReferência:[21]

Diferentemente dos valores calculados para os parâmetros de rede, o erro associado à energia de *band gap* é bastante significativa e se faz necessário adotar outras aproximações para a obtenção adequada dessa propriedade. Por conta disso, foi realizado o cálculo empregando o potencial de troca mBJ, o qual traz resultados com excelente concordância quando comparado com o experimental. Portanto, com a aproximação mBJ pode-se obter a energia de *band gap* de materiais semicondutores e isolantes em excelentes concordâncias com resultados experimentais. Porém, como foi dito anteriormente, essa aproximação não é um funcional da energia e não se aplica para a determinação de propriedades com parâmetros de rede e módulo de compressibilidade.

6.3 Estrutura de bandas de energia

A Figura 3 mostra as estruturas de bandas eletrônicas calculadas ao longo de caminhos de alta simetria na primeira zona de Brillouin dos materiais ZrC, LiCl e GaN. As figuras a), b) e c), dos compostos ZrC, GaN e LiCl, respectivamente, foram obtidas a partir de cálculos utilizando a aproximação PBE. Porém as duas outras figuras, d) e e) abaixo, do GaN e LiCl foram obtidas utilizando a aproximação mBJ. O ZrC é composto metálico que não se faz necessário correções de energia de *band gap* que é um dos principais efeitos de se aplicar a aproximação mBJ. A divisão entre estados ocupados e desocupados é feita no ponto 0 eV, conhecido como energia de Fermi. A separação de energia entre o máximo da banda de mínimo da banda de condução fornece a energia de *band gap* apresentado na Tabela 1. Se esse máximo e mínimo se localizam no mesmo ponto de alta simetria da zona de Brillouin o *band gap* do material é caracterizado como direto, enquanto que se eles se localizam em pontos distintos o *band gap* é dito indireto. Essa determinação é importante na análise de eficiência desses materiais semicondutores utilizados para dispositivos eletro-ópticos.

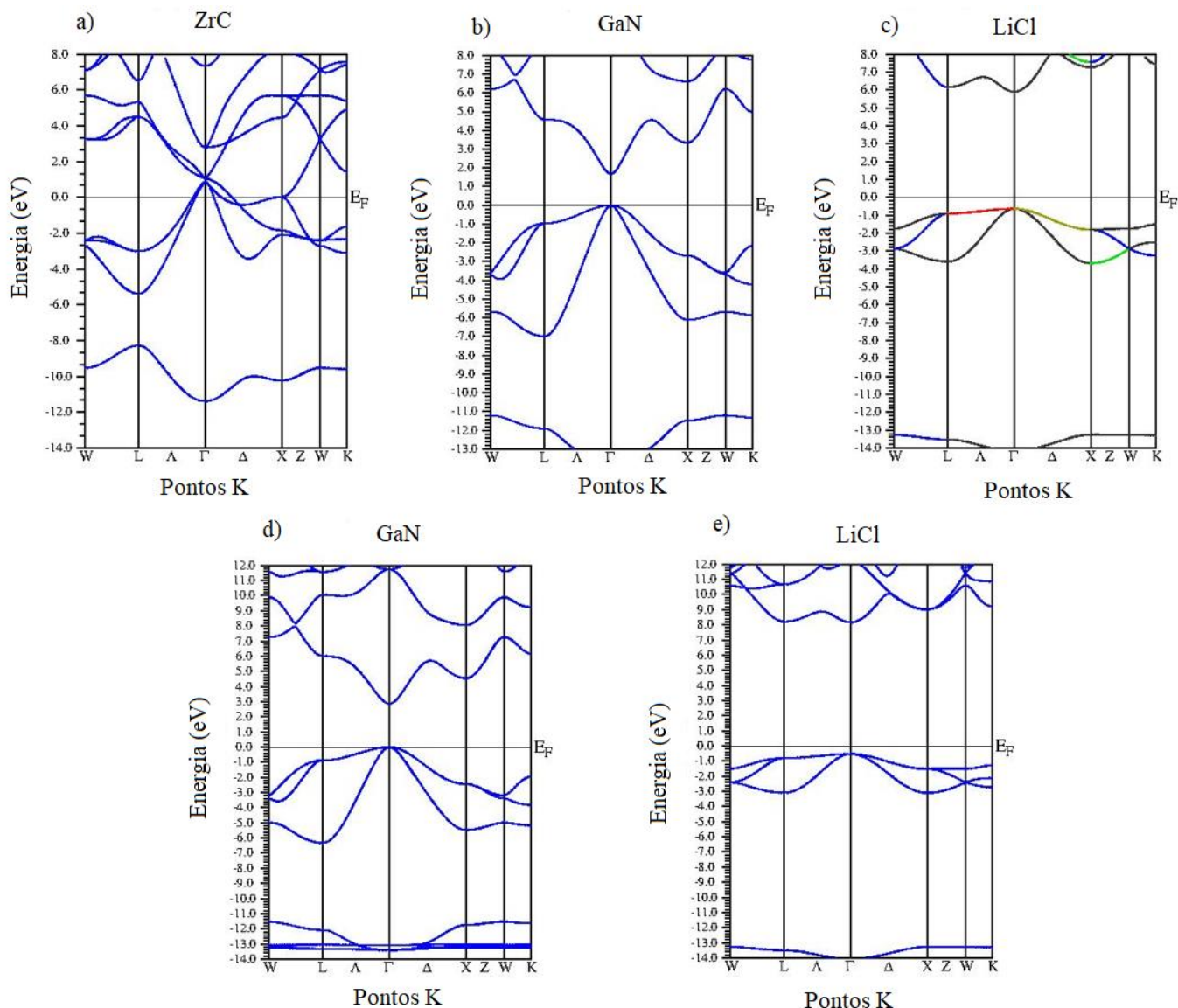


Figura 3: Bandas de energia dos compostos calculados com a aproximação PBE (a, b e c) e com a aproximação mBJ (d e e) para os compostos ZrC, GaN e LiCl.

Observa-se que na figura da estrutura de bandas do LiCl que existe um *gap* entre estados ocupados e desocupados, com intervalo de 8,67 eV. Esse resultado pode ser comparado com o valor experimental de 9,4 eV. No material, é possível ver que ele tem caráter de isolante devido a seu alto valor de energia de *band gap*. Nesse sistema, elétrons não podem ser excitados termicamente da banda de valência (estados ocupados) para a banda de condução (estados desocupados). A condução de elétrons só ocorre com aplicação de intensos campos elétricos. Portanto o LiCl é um isolante elétrico e seu

bandgap é direto, visto que seu ponto máximo e mínimo se localiza no mesmo ponto de alta simetria da zona de Brillouin.

O GaN possui uma energia de *band gap* bem menor se comparada com o LiCl. Por conta dessa característica ele é conhecido como um material semicondutor e possui um *bandgap* direto. No GaN o valor do cálculo da energia de *band gap* foi de 2,86 eV que está muito próximo do valor experimental de 3,20 eV.

Analisando o ZrC é visível que não possui uma energia de band gap em sua estrutura de bandas. Conclui-se, que esse material é um bom condutor elétrico. Nesse caso, os elétrons podem facilmente circular entre estados ocupado e desocupado, pois excitações térmicas são suficientes para realizar transições eletrônicas nesse material. Os semicondutores possuem a condutividade elétrica sensível a condições ambientes e isso os favorecem a várias aplicações e possuem uma grande importância na construção de componentes eletrônicos.

6.4 Densidade de Estados

Utilizando o potencial de troca e correlação mBJ foram calculadas as densidades de estados do LiCl e do GaN. A aproximação mBJ foi utilizada, pois para estes materiais ela é a que melhor descreve sua estrutura eletrônica. No caso do ZrC, sendo um material metálico, sua estrutura eletrônica é bem descrita usando a aproximação PBE. Em geral, as características da densidade de estados calculadas com os funcionais LDA e PBE não diferem muito, em especial no que diz respeito à determinação do caráter orbital predominante das bandas de energia que é um dos objetivos a ser alcançado com o cálculo e análise da densidade de estados.

Nos gráficos a seguir serão apresentadas as densidades de estados total do composto e parcial por orbital de cada um dos átomos do composto. Assim como no caso da estrutura de bandas, o zero da energia representa o nível de Fermi, E_F . Analisando as figuras a seguir é possível determinar a predominância atômica e orbital em cada bloco de estados de energia no intervalo apresentado e dessa forma pode-se avaliar quais estados eletrônicos participam ativamente das ligações químicas dos materiais e podem ter influência nas suas propriedades macroscópicas.

Na Figura 4, por exemplo, para o composto LiCl, a região abaixo do nível de Fermi compreendida entre -2,5 e 0 eV, é formada por orbitais tipo “p” do átomo de Cl,

enquanto que a banda de condução com intervalo de energia entre 8 a 14 eV é formada por orbitais tipo “s” do átomo Li, no início, e pelo orbital “p” do átomo Li, no final do intervalo.

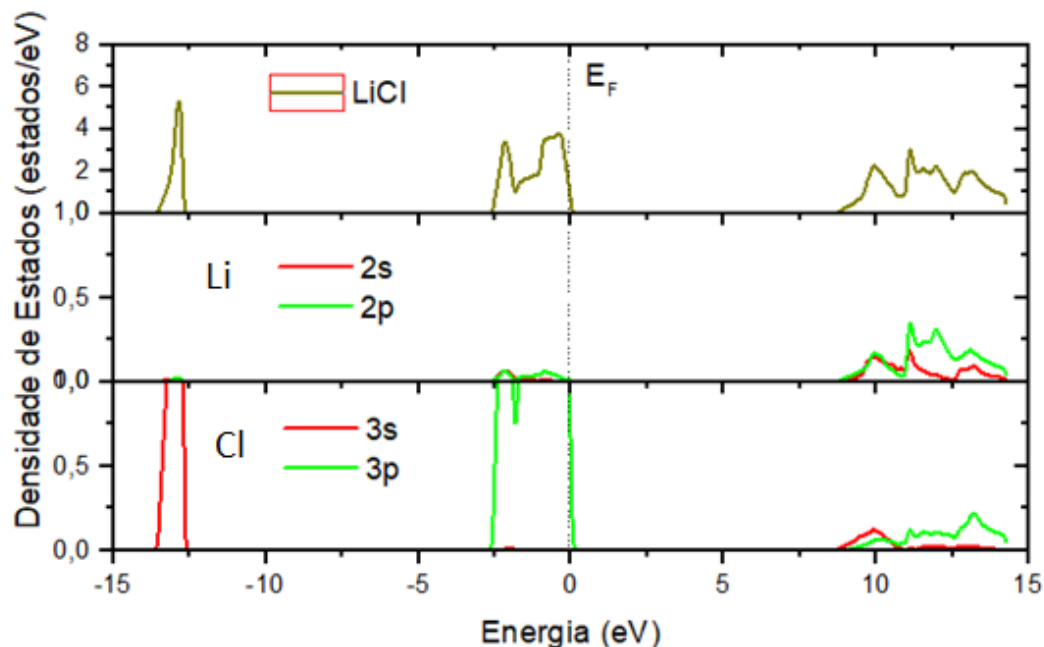


Figura 4: Densidade de estado total e parcial para o composto LiCl.

Na figura 5 podemos observar a densidade de estados total e parcial do GaN. As bandas referentes aos estados de valência e condução foram determinadas em um intervalo de energia de -15 a 15 eV. Verifica-se que predominam os orbitais “p” no intervalo -6 a 0 eV e orbital “s” no intervalo de -13 a -11 eV do átomo de N, assim como os orbitais “s” no intervalo de -6 a -4 eV e orbitais “p” no intervalo -4 a 0 eV do átomo de Ga. Na banda de condução predomina o orbital “p” do N, mas há uma boa contribuição dos orbitais “s” e “p” do átomo de Ga.

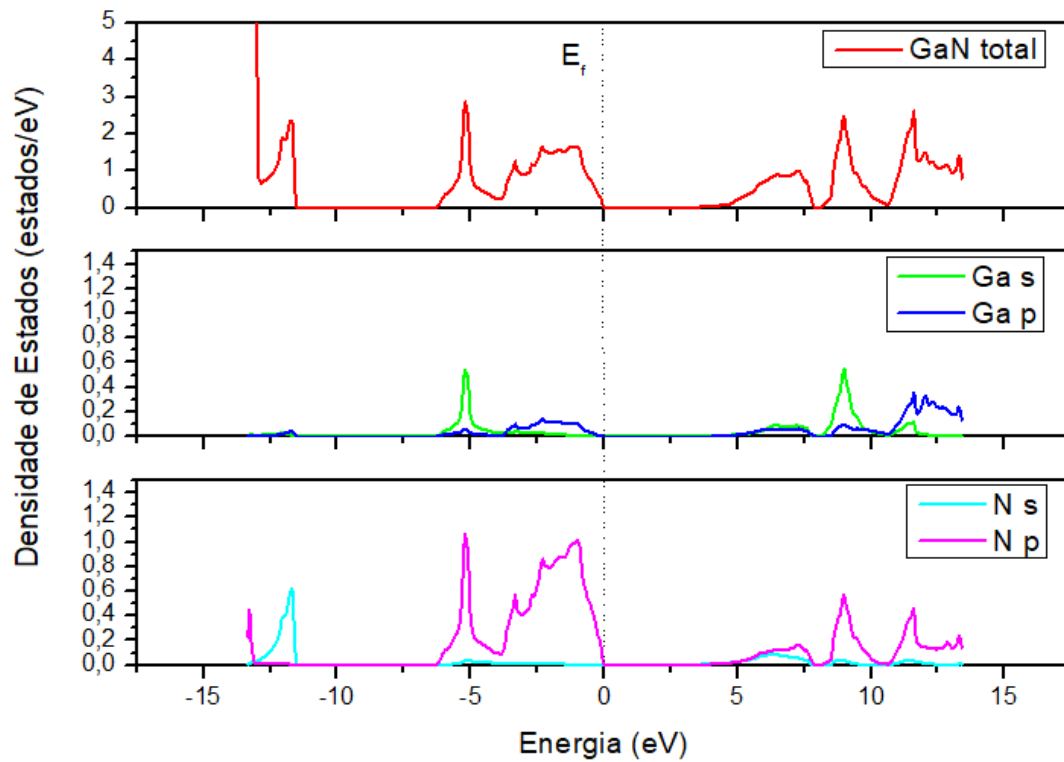


Figura 5: Densidade de estado total e parcial para o composto GaN.

Analisando a Figura 6 verifica-se que os estados eletrônicos que mais contribuem nas formações da banda de condução do ZrC são aquelas correspondentes a subcamada “d” do átomo de Zr, enquanto que os estados das subcamadas “s” e “p” do átomo de C predominam na banda de valência. Também através da figura, nota-se que não há nenhum intervalo de energia proibido na energia de Fermi, confirmando que o material é de fato um condutor elétrico.

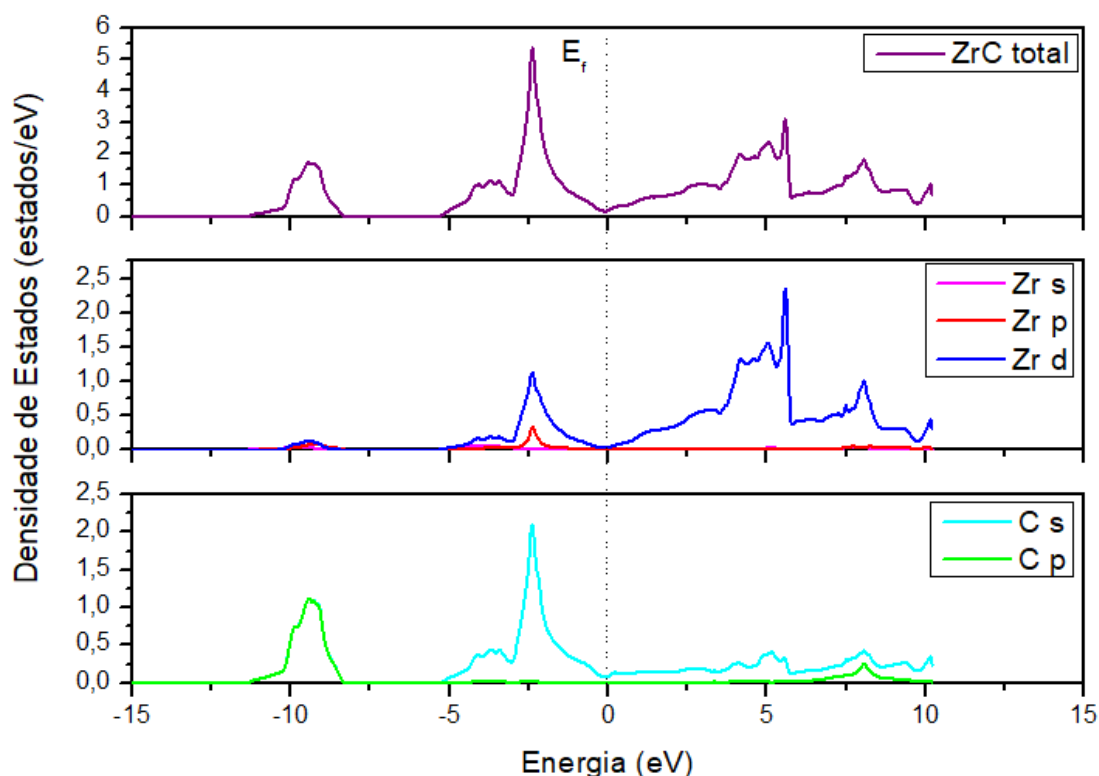


Figura 6: Densidade de estado total e parcial para o composto ZrC.

7. Conclusões

Utilizando-se métodos de cálculo de estrutura eletrônica baseados na DFT, implementados no código computacional WIEN2k, estudou-se os parâmetros de rede, a estrutura de bandas e a densidade de estados de três materiais com propriedades eletrônicas distintas como o LiCl (isolante), o ZrC (metálico) e o GaN (semicondutor) empregando três diferentes funcionais/potenciais de troca e correlação eletrônica (LDA, GGA-PBE e mBJ).

O cálculo da estrutura de bandas revelou que a energia de *band gap* do LiCl é relativamente alta, caracterizando o material como isolante, o GaN, no entanto, possui a energia de *band gap* menor do que a do LiCl, identificando o GaN como um material semicondutor. O ZrC consiste em um composto metálico. Para que as energias de *band gap* dos cálculos concordassem com os resultados experimentais, foi necessário a utilização da aproximação denominada mBJ.

Utilizando as aproximações LDA e GGA, a energia de *band gap* pôde ser bastante subestimada em relação aos resultados experimentais. Para as propriedades

relacionadas com os parâmetros de rede, verificou-se que o funcional de troca e correlação que melhor descreveu os três sistemas foi aquele baseado na aproximação GGA. A predominância atômica e orbital dos compostos pôde ser determinada a partir na análise da densidade de estados total e parcial.

Adentrar na pesquisa foi uma experiência única e bastante proveitosa, pois foi possível verificar o impacto direto dos conteúdos vistos brevemente na graduação em estudos mais aprofundados que levaram ao entendimento de materiais que se aplica em novas tecnologias. Isso é bastante esclarecedor e dá sentido ao que se estuda teoricamente nas várias disciplinas da grade curricular.

8. Perspectivas

Após a finalização deste projeto pretende-se realizar o estudo de compostos mais complexos e que faltam conhecimento fundamental para o seu emprego em ciências dos materiais. Pretende-se também, empregar outros potenciais/funcionais de troca e correlação eletrônica e investigar outras propriedades dos sólidos, além das estruturais e eletrônicas.

9. Referências bibliográficas

- [1] EISBERG, Robert; RESNICK, Robert. Física Quântica, átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas. 1. ed. GEN LTC. 1979.
- [2] YOUNG, Hugh D.; FREEDMAN, Roger A. – Física IV; Sears e Zemansky: ótica e física moderna. 14. Ed. - São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2016.
- [3] GRIFFITHS, David J. Mecânica Quântica. 2ª edição. PERSON.
- [4] ALCÁCER, Luiz. Introdução à química quântica computacional. IST Press. 2007.
- [5] SANTOS, Clédson dos. Análise teórica das propriedades estruturais, eletrônicas, energéticas e ópticas dos defeitos substitucionais Cu e Ag no composto ***Li₂B₄O₇***. Tese (Doutorado em física) – Núcleo de pós-graduação em física, Universidade federal de Sergipe. São Cristóvão, p.102. 2018.
- [6] REIS, João A. S. Introdução à teoria do funcional da densidade dependente do tempo. TCC (Graduação em física) – centro de ciências exatas e tecnologia, Universidade Federal do Maranhão. São Luiz, p.69. 2015.

- [7] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. Phys. Rev. 136, B864, 1964.
- [8] KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Phys. Rev. 140, A1133, 1965.
- [9] KOLLER, David; TRAN, Fabien; BLAHA, Peter. Improving the modified Becke-Johnson Exchange Potential. Phys. Rev. B 85,155109, 2012.
- [10] TRAN, Fabien; BRAHA, Peter. Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential. Phys. Rev. Lett. 102,226401, 2009
- [11] E, ENGEL. S. H. VOSKO. Exact eschange-only potential and the virial relation as microscopic criteria for generalized gradiente approximations. Phys. Rev. 1993.
- [12] L, L, ALVES. J, S, Souza. A, F, LIMA. M, V, LAILE. Eletronic, optical photocatalytic properties of the wolframite InNbO_4 and InTaO_4 compounds. Phys. Rev. Lett. 2022
- [13] U, BARTH. L, HEDIN. A local Exchange-correlation potential for the spin polarized case. Phys. Rev. 5,1629, 1972.
- [14] S, COTTENIER. Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction. Phys. Rev. 2013.
- [15] C. A. DRAXL. Augmented Planewave Methods. Phys. Rev. 2004.
- [16] N.W.M. Ashcroft, Solid State Physics, Saunders College Publishing, 1976.
- [17] E. Kaxiras, Atomic and Electronic Structure of Solids, Cambridge University Press, 2003.
- [18] F. Wooten, Optical Properties of Solids, Elsevier Science, 2013.
- [19] J. Kohanoff, Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules, 1th ed, Cambridge University Press, Cambridge, 2006.
- [20] G. Grosso, G.P. Parravicini, Solid State Physics, 2nd ed., Academic Press, 2014.
- [21] TRAN, F.; BLAHA. P. Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential. Institute of Materials Chemistry, Vienna University of Technology.Viena, 2009.
- [22] R. O. Jones. Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future. Peter-Grünberg-Institut and German Research School for Simulation Sciences. Alemanha, 2015.

[23] O. M. Sousa; A. H. N. Melo; S. M. Freitas. 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. Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão-Sergipe, Brasil, 2017.

[24] TRAN, F.; BLAHA, P. Band gap calculations with Becke–Johnson Exchange potential. Institute of Materials Chemistry, Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 2007.