

Universidade Federal da Bahia
Instituto de Física
Programa de Pós-Graduação em Física

**Estudo da Formação de Defeitos em uma Monocamada Hexagonal de
GaN Via DFT**

Edward Ferraz de Almeida Junior

Estudo da Formação de Defeitos em uma Monocamada Hexagonal de GaN Via DFT

Edward Ferraz de Almeida Junior

Orientador: Prof. Dr. Fernando de Brito Mota

Co-Orientador: Prof. Dr. Caio Mário Castro de Castilho

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia
como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Salvador, 28 de julho de 2010

Aos meus queridos filhos felinos Pedro e Sofia e a minha estimada tia
Noecy.

Agradecimentos

Este é uma caminho impossível de ser trilhado sozinho e os agradecimentos são muitos.

Agradeço ao professor Fernando de Brito Mota pelo apoio, motivação, grandes idéias, orientação e pelo conhecimento a mim transmitido durante todo o período que trabalhamos juntos.

Ao professor Caio Mário Castro de Castilho pelo incentivo ao meu desenvolvimento profissional, com o seu exemplo como professor, pesquisador e grande líder do nosso grupo de pesquisa, o GSUMA.

Ao professor Frederico Vasconcellos Prudente, vice-coordenador do colegiado, sempre disposto a nos ajudar e orientar nos assuntos referentes à pós-graduação e pelas aulas sempre esclarecedoras.

Aos demais bons professores que admiro e terei como bons exemplos de didática e compromisso com o ensino.

Aos meus colegas do GSUMA, de todos os anos, com os quais aprendi muito.

A todos os meus colegas da pós-graduação pelas horas de estudo e diversão.

A minha tia Noecy Nunes de Almeida que me apoiou durante todos esses anos e aos seus gatinhos Pedro e Sofia, pelas brincadeiras.

Resumo

O estudo de sistemas de baixa dimensionalidade, tais como nanotubos de carbono, fulerenos e o grafeno, cada vez mais têm atraído o interesse científico tanto teórico quanto experimental. Inspirado pela produção experimental do grafeno e de monocamadas de outras espécies químicas, em conjunto com a evidência experimental dos nanotubos de nitreto de gálio, consideramos uma monocamada de GaN para a realização de estudos. O sistema sem defeitos possui, na supercélula, 96 átomos de gálio e nitrogênio, correspondendo a 48 átomos de cada espécie química. Fizemos a análise da estabilidade estrutural, tendo também calculado a estrutura eletrônica deste possível material. Devendo o sistema existir, o gap direto de 3,4 eV é previsto. Além do estudo da monocamada perfeita, exploramos também os defeitos no material. Consideramos alguns possíveis defeitos: vacâncias, anti-sítios, e impurezas substitucionais usando carbono e silício. Calculamos a energia de formação dos defeitos, estrutura de bandas, densidade de estados total e projetada, densidade de carga na região do defeito e bulk modulus no caso da monocamada perfeita. Os estudos foram realizados utilizando a Teoria do Funcional da Densidade, na aproximação GGA-PBE para o termo de troca e correlação. Foi utilizado o método do pseudopotencial, com polarização de spin, base DZP, e condições periódicas de contorno ao longo do plano XY , usando o código computacional SIESTA.

Abstract

The study of low dimensionality systems, such as carbon nanotubes, fullerenes and the grapheme, has attracted scientific attention either theoretically as experimentally. Inspired by the experimental graphene production and controlled adsorption of other chemical species on it, together with experimental evidence of gallium nitride nanotubes, we have considered a GaN monolayer for calculating their properties. The perfect system possesses 96 atoms, in a supercell, of nitrogen and gallium, corresponding to 48 atoms of each chemical specie. We have made the analysis of the structural stability, having also calculated the electronic structure of this possible material. Should it exist, a direct gap of 3.4 eV is predicted. Besides the study of a perfect layer, defects were also explored. It were considered several possible defects: vacancies, anti-site, and substitutional impurities using carbon and silicon. We have calculated the formation energy of the defects, the band structure, the total density of states and the corresponding projected one, the charge density in the region of the defect and the bulk modulus in the case of a perfect layer. The studies were carried out using the Density Functional Theory (DFT) using the GGA-PBE approach for the exchange and correlation terms. It was also used the method of the pseudopotential, with spin polarization, DZP base, and periodic boundary conditions along the XY plane, using the SIESTA computational code.

Conteúdo

1	Introdução	1
2	Metodologia	7
2.1	Sistemas de Muitos Corpos e a Aproximação de Born-Oppenheimer . . .	7
2.2	A Teoria do Funcional da Densidade	10
2.2.1	Os Teoremas de Hohenberg e Kohn	11
2.2.2	As equações de Kohn-Sham	16
2.2.3	O funcional de troca e correlação	20
2.3	Pseudopotencial	22
2.4	Funções base	25
2.5	Forças de Hellmann-Feynman	27
2.6	Critérios numéricos	28
3	Resultados	30
3.1	Propriedades da monocamada de Nitreto de Gálio	31
3.2	Resultados para o Estudo dos Defeitos	36
3.2.1	Vacância de Gálio - V_{Ga}	37
3.2.2	Vacância de Nitrogênio - V_N	40
3.2.3	Nitrogênio substituindo Gálio - N_{Ga}	43
3.2.4	Gálio substituindo Nitrogênio - Ga_N	46
3.2.5	Carbono substituindo Nitrogênio - C_N	49
3.2.6	Carbono substituindo Gálio - C_{Ga}	52
3.2.7	Silício substituindo Nitrogênio - Si_N	54

3.2.8	Silício substituindo Gálio - Si_{Ga}	57
4	Conclusões	62
A	Sistema de Unidades Atômicas	68
B	O código computacional Siesta	70
C	Energia de Formação	73
D	A Teoria do Funcional-Densidade com polarização de spin	75

Capítulo 1

Introdução

O estudo de sistemas de baixa dimensionalidade, tais como os nanotubos de carbono [1] e o grafeno [2], cada vês mais vem atraindo o interesse da comunidade científica, devido às suas importantes e inusitadas propriedades [3] verificadas ao longo dos últimos anos. Um dos marcos que deu início ao estudo destes sistemas, tanto em experimentos quanto em previsões teóricas, aconteceu em 1991 quando Iijima anunciou a descoberta dos nanotubos de carbono [1]. Estas estruturas podem ser entendidas a partir de uma monocamada, formada por átomos de carbono, com geometria hexagonal, enrolada formando um cilindro. Os nanotubos podem ser de paredes simples ou de paredes múltiplas, neste caso sendo ocos, podendo ou não terem as extremidades fechadas. O diâmetro de um nanotubo vai depender da quantidade de camadas concêntricas que o nanotubo possuir.

Até a primeira metade da década de 1980, o diamante e o grafite eram os únicos materiais conhecidos formados somente por átomos de carbono. Em 1985, Kroto e colaboradores [4] constataram experimentalmente que átomos de carbono também podem se organizar no espaço com um arranjo na forma de esferas ou esferóides, aos quais deram a denominação de fulerenos. O primeiro fulereno descrito foi o C_{60} , um aglomerado (*cluster*) contendo sessenta átomos de carbono ligados entre si, formando um arranjo de hexágonos e pentágonos, como numa clássica bola de futebol. O que distingue estas quatro formas alotrópicas, diamante, grafite, fulerenos e nanotubos, é a maneira pela qual os átomos estão dispostos e ligados uns aos outros.

Na figura 1.1 pode-se observar como se dá as ligações dos átomos de carbono nas suas várias formas alotrópicas. No diamante, cada átomo de carbono está ligado a quatro outros, que se dispõem no espaço como se estivessem nos vértices de um tetraedro, com um dos átomos no centro do mesmo. Como cada átomo de carbono realiza quatro ligações simples dizemos que o diamante possui hibridização sp^3 . O grafite, por sua vez, é constituído por um empilhamento de sucessivas folhas com espessura de uma monocamada de carbono. Cada uma destas folhas, denominada de grafeno, corresponde a uma estrutura plana de átomos de carbono, em que cada átomo de carbono se liga a três vizinhos, formando uma rede hexagonal. O grafite, portanto, se forma pelo empilhamento dessas monocamadas. Neste caso, a ligação interatômicas de uma monocamada é bem mais intensa que a ligação entre átomos de carbono de duas monocamadas diferentes. No caso dos átomos de carbono constituintes de uma folha, a ligação entre eles é do tipo sp^2 , enquanto a ligação entre monocamadas é do tipo van der Waals.

Em 2004 um grupo de físicos da Universidade de Manchester, Inglaterra [6], conseguiu extrair a partir do grafite (utilizando uma técnica chamada clivagem micromecânica) uma única monocamada estável de átomos de carbono. Assim, o grafeno deixa de ser apenas uma parte da construção por empilhamento sequencial no grafite para se constituir num material em si. Desde de então, assim como no caso dos nanotubos de carbono, o grafeno tem sido alvo de muitas pesquisas. Surge assim como mais um importante material que promete revolucionar com novas aplicações tecnológicas [7]. “Mãe” de todas as formas gráficas, o grafeno é um material bidimensional que pode ser base para a construção de materiais com outras dimensões [2].

Posteriormente foi constatada experimentalmente a possibilidade de formação de monocamadas atômicas de outras espécies químicas que não apenas do carbono [7]. Neste caso se enquadram monocamadas de nitreto de boro, de alguns “dicalcogênios” com molibidênio ou nióbio, além de óxidos supercondutores de alta temperatura. Assim, a possibilidade de existência de outros cristais bidimensionais, estáveis em condições ambiente e que permanecem monocristalinas sem qualquer degradação durante semanas, constitui a motivação para se investigar outras possíveis estruturas periódicas

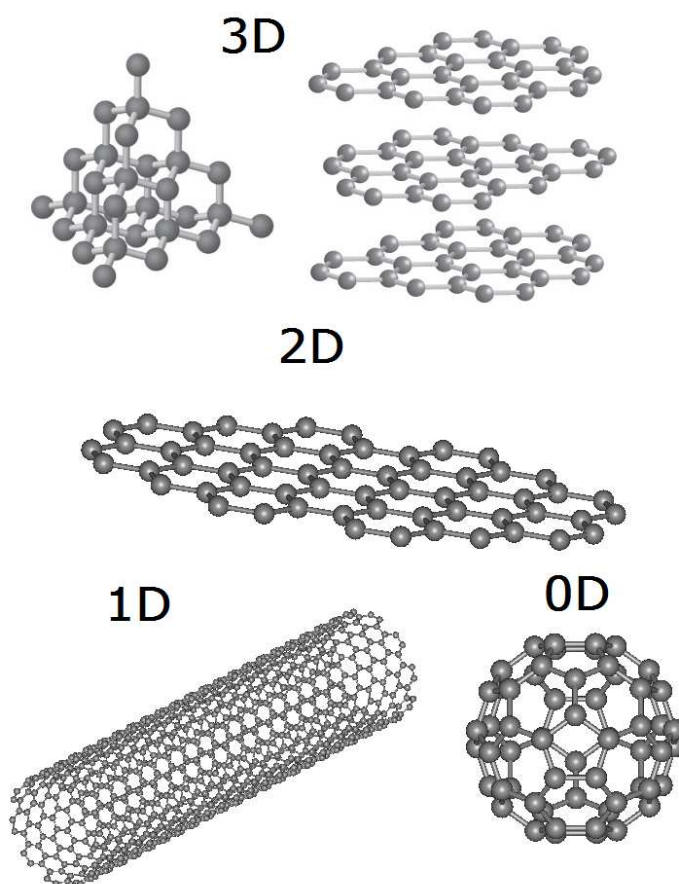


Figura 1.1: Estruturas cristalinas das diferentes formas alotrópicas de carbono. Da esquerda para a direita: o grafite e o diamante materiais em que os átomos se distribuem em três dimensões (3D); o grafeno, material bidimensional (2D); os nanotubos que são considerados quase-unidimensionais (1D); e os fulerenos, materiais quase-zero dimensionais (0D).

bidimensionais.

Um outro material, recentemente preparado em laboratório, é o nanotubo de GaN, conforme constatado, em 2003, por Goldberger e colaboradores [8]. Estes autores sintetizaram nanotubos de GaN através do método de deposição por camadas, conhecido como *epitaxial casting*, onde nanofios de óxido de zinco (ZnO) são inicialmente usados como molde. O tubo de GaN cresce, em sucessivas camadas, justapostas à superfície lateral do nanotubo de ZnO, com uma estrutura ordenada em série.

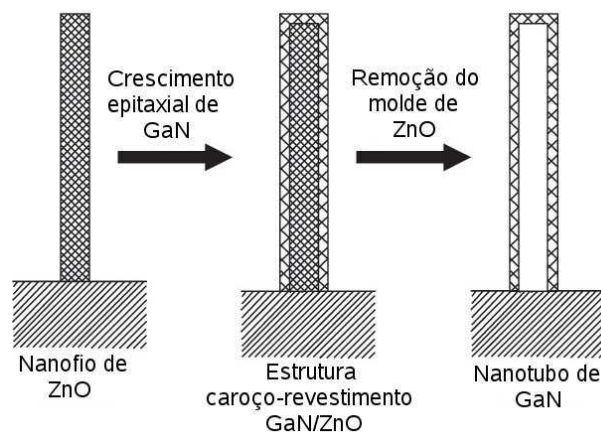


Figura 1.2: Ilustração esquemática do processo de fabricação dos nanotubos de GaN, o *epitaxial casting*, conforme a referência [8].

Para a deposição de Ga e N é usado trimetilgálio e amônia. Uma vez que os nanocilindros são revestidos com uma fina camada de GaN, os moldes de ZnO são removidos por um processo térmico que também envolve um tratamento com amônia a alta temperatura. O aquecimento prolongado das amostras, após o revestimento de GaN em NH_3 , produz nanotubos de GaN puros. Isto se deve ao fato que o nitreto de gálio é um material termicamente mais estável que o ZnO, que é evaporado, permanecendo portanto apenas os nanotubos de GaN.

Em um experimento de crescimento de cristais, de nanotubos ou de folhas bidimensionais, sempre os materiais podem crescer com a presença de diversos tipos de defeito. Assim, grupos teóricos também realizam estudos com o objetivo de analisar as modificações produzidas por defeitos em uma estrutura perfeita tomada como referência. Neste caso se enquadra o trabalho feito por Colussi e colaboradores [9, 10], onde são discutidas as modificações induzidas por defeitos na estabilidade

e nas propriedades eletrônicas de nanotubos de GaN com diferentes diâmetros e quiralidades.

O GaN tridimensional é um semicondutor do grupo III-V da tabela periódica. Este material não é encontrado na natureza e por isso sintetizado em laboratório e possui diversas fases cristalinas que dependem das condições experimentais de crescimento. O cristal de GaN possui duas fases muito conhecidas a hexagonal denominada *wurtzita* mostrada na figura 1.3 que é a estrutura mais estável em condições ambientes e possui ainda a fase cúbica denominada *zinc blend* como vista na figura 1.4 que é uma estrutura metaestável

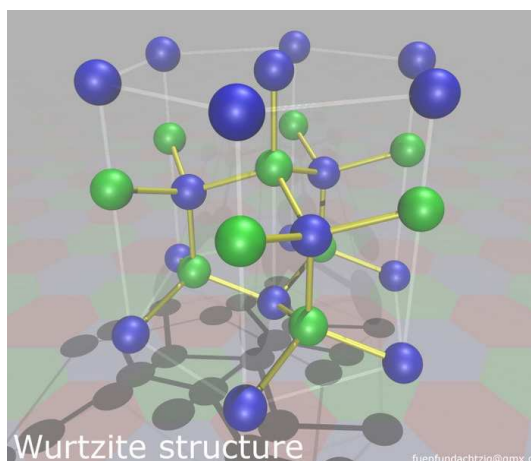


Figura 1.3: Fase *wurtzita* da estrutura cristalina do GaN.

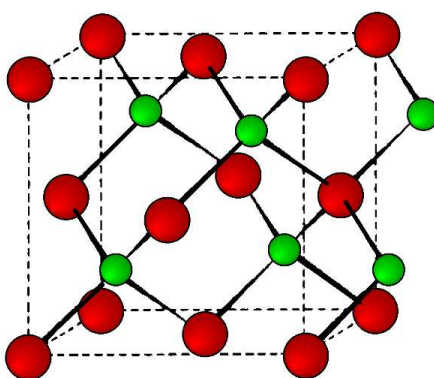


Figura 1.4: Fase *zinc blend* da estrutura cristalina do GaN.

Folhas de BN foram produzidas experimentalmente, em 2005, pelo mesmo grupo que apresentou o grafeno ao mundo [7]. Assim, este material é também alvo de estudos teóricos por diversos grupos de pesquisa. Neste caso se enquadram os

trabalhos de Azevedo e colaboradores [11, 12]. Estes autores focaram na análise das propriedades eletrônicas e de estabilidade estrutural da monocamada de nitreto de boro (h-BN) perfeita e com defeitos. Alguns resultados previstos teoricamente foram inclusive constatados experimentalmente pelo grupo do Iijima em 2009 [13]. Estes autores, quando mediram o comprimento da ligação entre o boro e o nitrogênio numa região sem defeitos, encontraram $1,44 \pm 0,1 \text{ \AA}$, o que corresponde a uma constante de rede no plano com cerca de $2,49 \text{ \AA}$. Isto corresponde justamente ao que foi previsto teoricamente pelos trabalhos teóricos [11, 12].

Inspirado nos materiais descritos até agora, resolvemos estudar a folha de nitreto de gálio (h-GaN) levando a cabo uma análise da estabilidade estrutural e calculando a estrutura eletrônica deste material. Supõe-se que a monocamada de GaN poderá vir a ser sintetizado por métodos semelhantes aos usados nos nanotubos e em outras estruturas planares. Focalizaremos nosso estudo na análise do material perfeito e, em seguida, em vários dos seus possíveis defeitos. Assim, imporemos a possibilidade de ocorrer uma vacância de gálio, bem como de nitrogênio. Consideramos também a possibilidade de defeitos do tipo anti-sítios, portanto a ocorrência de um átomo de nitrogênio no lugar de um de gálio e vice-versa. São também consideradas a possibilidade de ocorrência de impurezas substitucionais, no presente trabalho com átomos de carbono ou silício substituindo átomos da estrutura perfeita. Fazemos o estudo da energia de formação dos defeitos, o cálculo da estrutura de bandas, da densidade de estados total e projetada, da densidade de carga na região do defeito e do módulo de compressibilidade da folha perfeita.

No próximo capítulo apresentamos a metodologia utilizada para resolver os sistemas considerados. Abordaremos o problema de muitos corpos, discutindo os teoremas de Hohenberg e Kohn, as equações de Kohn-Sham e o funcional de troca e correlação. Discutimos o uso da técnica do pseudopotencial, do cálculo das Forças de Hellmann-Feynman e do código computacional SIESTA. No capítulo seguinte apresentamos os resultados e as discussões referentes aos sistemas considerados. Ao final são apresentadas as conclusões deste trabalho.

Capítulo 2

Metodologia

Um dos estudos mais tradicionais na Física do Estado Sólido é a análise, no nível quântico, das propriedades eletrônicas e estruturais de sistemas periódicos. Atualmente existem técnicas teóricas que possibilitam auxiliar na interpretação de resultados experimentais, prever novos comportamentos e inclusive serem úteis na proposição de criar novos materiais. Estas técnicas fazem o uso do chamado cálculo de primeiros princípios ou *ab initio*. Para ser considerado como *ab initio*, o cálculo deve ser feito usando as equações básicas de movimento, no caso a equação de Schrödinger ou de Dirac e não fazer uso de qualquer parâmetro empírico que busque ajuste entre resultados experimentais e teóricos.

2.1 Sistemas de Muitos Corpos e a Aproximação de Born-Oppenheimer

Do ponto de vista microscópico, o sólido pode ser visto como uma coleção de núcleos pesados, positivamente carregados, e elétrons muito leves, negativamente carregados. O sistema de coordenadas moleculares está descrito na figura 2.1. Os núcleos e os elétrons são tratados como cargas pontuais interagindo eletromagneticamente e o hamiltoniano para este sistema de muitos corpos exato e não relativístico, utilizando a notação descrita no Apêndice A, pode ser escrito como:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.1)$$

Na equação 2.1, M_A é a razão da massa de um núcleo A e um elétron e Z_A é o número atômico deste núcleo A . Os operadores laplacianos ∇_i^2 e ∇_A^2 envolvem diferenciações com respeito às coordenadas do i -ésimo elétron e do A -ésimo núcleo. O primeiro termo da equação 2.1 é o operador energia cinética dos elétrons; o segundo termo corresponde ao operador energia cinética dos núcleos; o terceiro representa a atração coulombiana entre os elétrons e os núcleos; enquanto o quarto e o quinto termos representam a repulsão entre elétrons e entre núcleos, respectivamente.

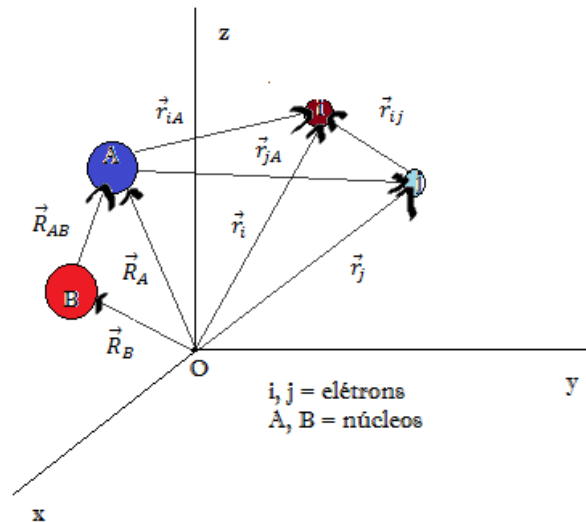


Figura 2.1: Sistema de coordenadas moleculares.

Para determinar os autovalores e autovetores do sistema descrito, torna-se necessário resolver a equação de Schrödinger

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_A) = E\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_A) \quad (2.2)$$

Para o sistema descrito, estamos levando em conta as interações entre todos os seus entes constituintes um a um. Face a isto, a solução matemática para a descrição completa de um sistema de muitos corpos não é trivial, fazendo com que a solução possível de ser alcançada para a equação 2.2 requeira a introdução de várias

aproximações.

A primeira das aproximações a ser considerada aqui é a separação do movimento dos elétrons dos núcleos, chamada de *separação de Born-Oppenheimer* [15, 16]. É correto afirmar que os núcleos, por serem muitas vezes mais pesados que os elétrons, se movem mais lentamente. Assim, uma boa aproximação, é considerar os elétrons em uma molécula ou num sólido como movendo-se em um campo devido a um conjunto de núcleos fixos. Dentro desta aproximação, o segundo termo de 2.1, a energia cinética dos núcleos, pode ser negligenciado e o último termo da mesma equação, a repulsão entre os núcleos, pode ser considerado como um fator constante. Os termos que então permanecem na equação 2.1 constituem o hamiltoniano eletrônico, ou seja, o hamiltoniano que descreve o movimento de N elétrons submetidos ao campo de M cargas pontuais,

$$\hat{H}_e = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.3)$$

A solução para equação de Schrödinger envolvendo o hamiltoniano eletrônico,

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (2.4)$$

é a função de onda eletrônica,

$$\Psi_e = \Psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_A) \quad (2.5)$$

que descreve o movimento dos elétrons. Esta depende explicitamente das coordenadas eletrônicas e parametricamente das coordenadas nucleares, como também ocorre para a energia eletrônica,

$$E_e = E_e(\vec{R}_A). \quad (2.6)$$

Uma dependência paramétrica neste caso significa que, para diferentes arranjos das posições dos núcleos, Ψ_e é uma função distinta de coordenadas eletrônicas, com as coordenadas nucleares não aparecendo explicitamente em Ψ_e . A energia total para

os núcleos fixos deve incluir também a constante de repulsão nuclear.

$$E_t = E_e + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.7)$$

As equações, desde a 2.3 até a 2.7, constituem o problema eletrônico a ser resolvido. A aproximação de *Born-Oppenheimer* também é conhecida como aproximação adiabática.

O problema de muitos corpos que ainda resta, mesmo após a aproximação feita, é ainda de solução complexa, pelo menos para grandes sistemas. Assim, para tratar de situações onde o resultado teórico necessita ser comparado com medidas experimentais, mais algumas aproximações devem ser feitas.

Foram, por esta razão, desenvolvidos alguns métodos para calcular a energia total do sistema, como por exemplo o método de Hartree-Fock [17], que obteve bastante sucesso quando aplicado a átomos e moléculas. Este método está baseado na determinação da função de onda de muitos corpos, a qual depende de $3N$ variáveis (três coordenadas espaciais, sem levar em conta o spin) para os N elétrons. Isso implica em um esforço computacional muito grande e o resultado depende fortemente da base utilizada para a expansão das funções de onda de um elétron. Um significativo progresso na abordagem teórica foi alcançado com o desenvolvimento da teoria do funcional da densidade (Density Functional Theory - DFT), como proposto por Hohenberg e Kohn [22] e por Kohn e Sham [23]. Trata-se de um método mais eficiente, sendo o que utilizamos em nosso trabalho e o revisaremos de modo sumário a seguir.

2.2 A Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) oferece uma abordagem alternativa para o tratamento do problema de muitos corpos, com a energia total E do sistema passando a ser escrita como um funcional da densidade eletrônica, $\rho(\vec{r})$, e portanto passa-se a ter $E[\rho(\vec{r})]$. A vantagem está no fato de que a densidade eletrônica depende somente de três variáveis - as coordenadas espaciais de cada ponto. Além disto, é uma quantidade mais simples de ser interpretada e menos abstrata que a função de onda do

sistema. A DFT é um método auto-consistente, que atualmente pode ser considerado como sendo o método mais bem sucedido em cálculos de primeiros princípios na Física do Estado Sólido devido à sua elevada eficiência computacional e aos bons resultados fornecidos quando comparados com medidas experimentais.

A DFT foi estabelecida a partir de dois trabalhos, de K. Hohenberg e W. Kohn em 1964 [22] e de W. Kohn e J. Sham em 1965 [23]. O ponto de partida para o seu desenvolvimento foi o método de Thomas-Fermi [18, 19, 21], da década de 20, que é um dos primeiros métodos propostos para resolver problemas de muitos elétrons. Sua importância para a formulação da DFT se deve ao fato de que foi neste método que, pela primeira vez, a energia do sistema foi escrita em termos da densidade eletrônica $E[\rho]$.

Na DFT, supõe-se que os sistemas físicos diferem uns dos outros pelo potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, tratando a energia cinética T e o potencial elétron-elétron V_{ee} como sendo universais. Além disso, ela faz um mapeamento do sistema interagente através de um sistema de elétrons não interagentes, mas que está sujeito a um potencial externo tal que a densidade de partículas para o estado fundamental desse sistema não interagente seja a mesma do sistema interagente. Desta forma, ela transforma uma equação de N partículas em um sistema de N equações de uma partícula. Vamos agora apresentar uma forma simplificada de construção dessa teoria.

2.2.1 Os Teoremas de Hohenberg e Kohn

Em 1964 Hohenberg e Kohn estabeleceram dois teoremas, baseados nos quais a DFT foi construída:

Primeiro teorema:

Para um dado sistema de partículas interagindo sob a ação de um potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, este é determinado de forma única (a menos de uma constante aditiva) pela densidade de partículas no estado fundamental $\rho(\vec{r})$. A função de onda do estado fundamental e daí todas as propriedades deste estado são funcionais desta densidade eletrônica.

Temos que o valor esperado no estado fundamental de um certo observável é

um funcional único da densidade eletrônica no estado fundamental:

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = O[\rho] \quad (2.8)$$

Demonstração:

Seja Ψ a função de onda do estado fundamental de um sistema, caracterizado pelo hamiltoniano \hat{H} , com um potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$. Temos $\rho(\vec{r})$ como sendo a densidade de carga do estado fundamental (não degenerado) para um sistema de N elétrons.

Assim o hamiltoniano deste sistema será:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}_{ext} \quad (2.9)$$

sendo \hat{T} o operador energia cinética, \hat{U} o operador energia de interação elétron-elétron e \hat{V}_{ext} é o operador energia de interação elétron-núcleo.

O valor esperado para a energia total, E , do sistema no estado fundamental será pois dada por:

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (2.10)$$

o que leva a:

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (2.11)$$

Sabemos que:

$$\langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^N \int d\vec{r}_1 \dots \int d\vec{r}_N \Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) v(\vec{r}_i) \Psi^*(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) \quad (2.12)$$

e, fazendo uso da propriedade da função delta de Dirac, podemos reescrever a expressão 2.12 da seguinte forma:

$$\langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^N \int d\vec{r}_1 \dots \int d\vec{r}_N \Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) \int d\vec{r} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) v(\vec{r}_i) \Psi^*(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) \quad (2.13)$$

ou

$$\langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle = \int v(\vec{r}_i) d\vec{r} \underbrace{\sum_{i=1}^N \int d\vec{r}_1 \dots \int d\vec{r}_{i-1} \dots \int d\vec{r}_{i+1} \dots \int d\vec{r}_N \Psi^* \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \Psi}_{=\rho(\vec{r})} \quad (2.14)$$

Deste modo, podemos escrever:

$$\langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle = \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.15)$$

Logo:

$$E = \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} + \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle \quad (2.16)$$

Suponhamos existir outro potencial externo, $v'(\vec{r})$, resultando em \hat{H}' e em um estado Ψ' . Por hipótese, consideremos que os dois potenciais levem à mesma densidade $\rho(\vec{r})$, ou seja,

$$E' = \int \rho(\vec{r}) v'(\vec{r}) d\vec{r} + \langle \Psi' | \hat{T} + \hat{U} | \Psi' \rangle \quad (2.17)$$

Assumimos que Ψ' não degenerada e então, usando o princípio variacional teremos:

$$E < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} + \langle \Psi' | \hat{T} + \hat{U} | \Psi' \rangle = E' + \int \{v(\vec{r}) - v'(\vec{r})\} \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.18)$$

Da mesma forma, para a energia E' temos:

$$E' < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle = \int \rho(\vec{r}) v'(\vec{r}) d\vec{r} + \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle = E + \int \{v'(\vec{r}) - v(\vec{r})\} \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.19)$$

somando-se as duas últimas equações chegamos a uma inconsistência

$$E + E' < E + E' \quad (2.20)$$

Então, como por hipótese assumimos a mesma densidade para os diferentes potenciais, obtemos um absurdo decorrente do fato que $\Psi \neq \Psi'$. Para evitar este absurdo, podemos concluir que a unicidade da densidade eletrônica exige considerar que $\Psi = \Psi'$.

Concluindo, o primeiro teorema nos diz que a densidade eletrônica do estado fundamental deve conter as mesmas informações que a função de onda associada ao mesmo sistema.

Segundo teorema:

No caso em que o observável \hat{O} ser o hamiltoniano \hat{H} , o funcional energia total do estado fundamental é da forma:

$$E[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (2.21)$$

o que leva a

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.22)$$

onde o funcional densidade de Hohenberg-Kohn $F_{HK}[\rho]$ é universal para qualquer sistema de muitos elétrons. $E[\rho]$ alcança o seu valor mínimo, igual à energia total do sistema no estado fundamental, para a densidade eletrônica deste estado correspondente ao potencial externo V_{ext} .

Demonstração:

Seja $\rho(\vec{r})$ a densidade eletrônica de um determinado estado Ψ ; não necessariamente a densidade proveniente de $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}_{ext}$ que é $\rho_0(\vec{r})$. Então, teremos:

$$\rho(\vec{r}) \neq \rho_0(\vec{r}) \Rightarrow \Psi \neq \Psi_0 \rightarrow E > E_0 \quad (2.23)$$

e

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0 \Rightarrow \Psi = \Psi_0 \rightarrow E = E_0 \quad (2.24)$$

Dito de outra forma, o segundo teorema expressa que $E[\rho]$ é um funcional de $\rho(\vec{r})$, cujo valor mínimo é obtido através da densidade eletrônica do estado fundamental. Considerando a equação 2.21 do enunciado do teorema teremos:

$$E[\rho] = \underbrace{\langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle}_{F_{HK}[\rho]} + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (2.25)$$

ou

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (2.26)$$

Na equação acima, $F_{HK}[\rho]$ é o funcional de Hohenberg-Kohn, que é um funcional universal, válido para qualquer sistema coulombiano. No entanto, o termo $\langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle$ depende especificamente do sistema que está sendo estudado.

Analogamente:

$$E[\rho_0] = F_{HK}[\rho_0] + \langle \Psi_0 | \hat{V}_{ext} | \Psi_0 \rangle \quad (2.27)$$

Aplicando o teorema variacional à equação acima obtém-se:

$$E[\rho_0] < E[\rho] \quad (2.28)$$

$$\langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{V} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{V}_{ext} | \Psi_0 \rangle < \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (2.29)$$

$$F_{HK}[\rho_0] + \langle \Psi_0 | \hat{V}_{ext} | \Psi_0 \rangle < F_{HK}[\rho] + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (2.30)$$

Neste segundo teorema, o funcional de Hohenberg-Kohn F_{HK} não contém informações a respeito dos núcleos e das suas posições. Além disto, como F_{HK} não é conhecido, é necessária mais alguma discussão para conseguir resolver esta parte do problema.

2.2.2 As equações de Kohn-Sham

Um importante degrau, em direção à aplicabilidade da DFT, foi superado por Kohn e Sham em 1965 [23]. Neste trabalho eles propuseram reescrever o termo F_{HK} da seguinte forma:

$$F_{HK}[\rho] = \underbrace{T_0[\rho] + V_c[\rho]}_{T[\rho]} + \underbrace{V_H[\rho] + V_x[\rho]}_{U[\rho]} \quad (2.31)$$

na equação 2.31, a energia cinética $T[\rho]$ possui o termo $T_0[\rho]$, que é definido como o funcional energia cinética para os elétrons na condição deles serem não interagentes. O outro termo, V_c , descreve a energia de correlação eletrônica. O potencial elétron-elétron, $U[\rho]$, por sua vez, também pode ser escrito como uma soma de dois termos: $V_H[\rho]$, que é a contribuição coulombiana e o segundo termo, $V_x[\rho]$, é a interação eletrônica de troca (*exchange*). Rearrmando a equação 2.31, podemos unir o segundo e o quarto termo do segundo membro da expressão 2.31 em um único termo, que conhecemos como o funcional de troca e correlação (*exchange-correlation*)

$$V_{xc} = V_c + V_x. \quad (2.32)$$

Assim, podemos escrever que:

$$E[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (2.33)$$

O funcional, correspondente ao primeiro termo do segundo membro da equação acima, está associado com um sistema de elétrons não interagentes, devido ao termo $T_0[\rho]$ não corresponder à energia cinética do sistema real. O termo $V_{xc}[\rho]$ na equação 2.33 possui todas as informações excluídas dos outros termos.

O correspondente hamiltoniano de Kohn e Sham da equação 2.33 será:

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{xc}[\rho] + \hat{V}_{ext}[\rho] \quad (2.34)$$

Desta forma, podemos reescrever a equação correspondente ao funcional da

energia da seguinte forma:

$$E[\rho] = T_0[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + V_{xc}[\rho] + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.35)$$

Para calcularmos a energia do estado fundamental procedemos à minimização da energia $E[\rho(\vec{r})]$, em relação à densidade de carga eletrônica $\rho(\vec{r})$, $\delta E[\rho(\vec{r})] = 0$ com o vínculo da conservação do número de elétrons. Assim:

$$\int d\vec{r}\rho(\vec{r}) - N = 0 \quad (2.36)$$

onde N é o número total de elétrons do sistema. Introduzimos o multiplicador de Lagrange γ junto como o vínculo da conservação do número de partículas do sistema e encontramos a equação variacional

$$\frac{\delta}{\delta\rho} \left\{ E[\rho(\vec{r})] - \gamma \left[\int d\vec{r}\rho(\vec{r}) - N \right] \right\}_{\rho=\rho_0} = 0 \quad (2.37)$$

Substituindo a energia $E[\rho]$, dada pela equação 2.35, na equação 2.37, temos:

$$\frac{\delta}{\delta\rho} \left\{ T_0[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + V_{xc}[\rho] + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} - \gamma \left[\int d\vec{r}\rho(\vec{r}) - N \right] \right\}_{\rho=\rho_0} = 0 \quad (2.38)$$

O processo de minimização leva à expressão

$$\frac{T_0[\rho_0]}{\delta\rho_0} + \frac{\delta V_{xc}[\rho_0]}{\delta\rho_0} + V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' - \gamma = 0 \quad (2.39)$$

Escrevendo $T_0[\rho] = -\frac{1}{2}\sum_i \int \phi_i^* \nabla^2 \phi_i d\vec{r}$, onde os termos ϕ_i representam as funções de onda de um elétron. A densidade eletrônica num certo ponto, $\rho_0(\vec{r})$, correspondente ao estado fundamental de um sistema contendo N elétrons é expressa como a superposição das contribuições dos vários estados e, assim sendo:

$$\rho_0(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.40)$$

As funções $\phi_i(\vec{r})$ são as funções de onda de uma partícula, correspondendo às N soluções de mais baixa energia

Da equação 2.39 podemos definir um potencial efetivo expresso por:

$$V_{ef}(\vec{r}) = \frac{\delta V_{xc}[\rho_0]}{\delta \rho_0} + V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (2.41)$$

onde é definido o potencial, que mais tarde chamaremos de potencial de troca e correlação, dado pela derivada do funcional:

$$E_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial V_{xc}[\rho_0]}{\partial \rho_0} \quad (2.42)$$

Portanto, a equação para determinar as funções $\phi_i(\vec{r})$ de um sistema de N elétrons interagentes fica expressa por:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{ef}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (2.43)$$

As expressões 2.39, 2.41 e 2.43 são conhecidas como as equações de Kohn-Sham. As funções $\phi_i(\vec{r})$ são os orbitais de Kohn-Sham e as energias ϵ_i são os correspondentes autovalores de Kohn-Sham.

A equação 2.43 não pode ser resolvida sem o conhecimento prévio da função $\phi_i(\vec{r})$ pois, para construir $V_{ef}(\vec{r})$, é preciso conhecer $\rho_0(\vec{r})$ que, por sua vez, depende dos $\phi_i(\vec{r})$. Assim, trata-se de um problema onde a solução é a priori necessária. Isto pode ser contornado mediante uma busca auto-consistente, partindo-se de uma solução tentativa inicial.

Na DFT, o procedimento necessário para a determinação da densidade de carga no estado fundamental compreende várias etapas. i) inicialmente é proposto um valor, $\rho_i(\vec{r})$, para a densidade no estado fundamental, $\rho_0(\vec{r})$; ii) constrói-se em seguida o potencial efetivo $V_{ef}(\vec{r})$ e iii) resolve-se a equação 2.43 para determinar as funções $\phi_i(\vec{r})$; iv) com estas funções, determina-se uma nova densidade $\rho_{i+1}(\vec{r})$; e v) compara-se a nova densidade com a densidade anterior, $\rho_i(\vec{r})$. Se $\rho_{i+1}(\vec{r}) \approx \rho_i(\vec{r})$, então $\rho_{i+1}(\vec{r})$ é aceita como a densidade procurada. Caso contrário, o ciclo recomeça utilizando, como nova densidade inicial, a última densidade calculada, $\rho_{i+1}(\vec{r})$, como a densidade

inicial e assim por diante, até que a convergência seja alcançada.

Após a determinação autoconsistente de $\rho_0(\vec{r})$, a energia total do estado fundamental pode ser obtida em função dos autovalores ϵ_i .

A energia do estado fundamental pode ser obtida a partir da expressão 2.43. Assim, podemos escrever:

$$\sum_{i=1}^N \epsilon_i = T_0[\rho_0] + \int \rho_0 V_{ef}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.44)$$

Substituindo o valor de $V_{ef}(\vec{r})$ dado em 2.41 na equação 2.35 para $\rho = \rho_0$, temos

$$\begin{aligned} E[\rho_0] &= T_0[\rho_0] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_0(\vec{r})\rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + V_{xc}[\rho_0] + \int \rho_0(\vec{r}) d\vec{r} [V_{ef}(\vec{r}) + \\ &- \int \frac{\rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' - E_{xc}(\rho_0(\vec{r}))] \end{aligned} \quad (2.45)$$

Substituindo a equação 2.44 na equação 2.45, chega-se à expressão para a energia total do estado fundamental:

$$E[\rho_0] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_0(\vec{r})\rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + V_{xc}[\rho_0] - \int \rho_0(\vec{r}) E_{xc}(\rho_0(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.46)$$

A expressão 2.46 mostra que a energia do estado fundamental não é simplesmente a soma dos autovalores de Kohn-Sham.

A DFT é, em princípio, um procedimento exato no que se refere aos cálculos propostos dentro das aproximações outras já assumidas, como a aproximação de Bohr-Oppenheimer. Quando aplicada a sistemas reais, mais algumas aproximações devem ser usadas com o objetivo de tratar o termo associado ao potencial de troca e correlação. Este não possui uma forma universal. As aproximações mais conhecidas para este termo são a aproximação da densidade local, LDA (*Local Density Approximation*) e a aproximação do gradiente generalizado, GGA (*Generalized Gradient Approximation*).

2.2.3 O funcional de troca e correlação

A equação de Kohn-Sham (equação 2.43) pode ser resolvida se o funcional de troca e correlação for conhecido. Duas aproximações frequentemente usadas são a LDA e a GGA.

A mais antiga aproximação é a LDA [24, 26, 27]. Nesta aproximação, o sistema não homogêneo é dividido em pequenos volumes, que chamamos de células e, dentro destas células, a energia é calculada considerando a densidade como sendo aquela de um gás homogêneo. Em cada ponto do espaço a energia de troca e correlação é aproximada localmente pela energia de troca e correlação de um gás de elétrons homogêneo com a mesma densidade eletrônica média da célula.

A LDA pressupõe uma natureza local para o termo de troca e correlação, portanto sem interação de longo alcance, além de supor que a densidade de carga eletrônica não varia muito rapidamente.

Desse modo temos:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \sum_i \varepsilon_{xc}[\rho] \left(\frac{N_i}{V_i} \right) \quad (2.47)$$

com

$$\varepsilon_{xc}[\rho] = \frac{E_{xc}^{hom}}{N} \quad (2.48)$$

representando a energia de troca e correlação por partícula de um sistema homogêneo e,

$$\rho_i = \frac{N_i}{V_i} \quad (2.49)$$

a densidade eletrônica de cada célula.

Desta forma, para $N_i \rightarrow 0$, $V_i \rightarrow 0$ e, conseqüentemente, $\rho_i \rightarrow \rho$. Podemos escrever que:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.50)$$

Na equação acima $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ representa a função de troca e correlação para o gás homogêneo de elétrons interagentes e é tratada separadamente, ou seja, $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$. A contribuição do termo de troca (*exchange*) para um gás de elétrons homogêneo é dada por [17]:

$$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{1}{3}} \quad (2.51)$$

O termo de correlação tem a sua determinação bem mais complexa não podendo ser determinado exatamente, nem mesmo para o caso particular de um gás de elétrons homogêneo. Com isso, aproximações para este termo devem ser efetuadas e uma das mais utilizadas é a parametrização de Perdew e Zunger [25], construída a partir dos resultados obtidos em cálculos de Monte Carlo quântico por Ceperley e Alder [26] para um gás de elétrons homogêneo.

A princípio poderia se pensar que a aproximação LDA deve ser empregada apenas para sistemas onde a densidade eletrônica não varia muito, uma vez que esta suposição constitui um dos pontos sobre os quais a aproximação se baseia. No entanto, ela tem sido empregada para descrever sistemas atômicos, moleculares e cristalinos, onde a densidade de partículas varia rapidamente com a posição, com resultados muitas vezes comparáveis aos resultados experimentais.

A aproximação da densidade local pode ser generalizada de forma a incluir o spin e daí o emprego do termo LSDA (*Local Spin Density Approximation*). Neste caso a expressão 2.50 passa a ter a forma:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho \uparrow(\vec{r}) \rho \downarrow(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.52)$$

onde, $\rho \uparrow$ é a densidade eletrônica para spin *up* e $\rho \downarrow$ a densidade eletrônica para spin *down*.

Se a densidade de carga do sistema não for uniforme, a energia de troca e correlação, calculada usando a densidade de um gás de elétrons uniforme, não será a escolha correta. Uma forma de melhorar a LDA é fazer com que a contribuição de v_{xc} de cada célula não dependa somente da densidade local, mas também da

densidade das células vizinhas, considerando a taxa de variação entre uma célula e outra. Esta aproximação é chamada de aproximação do gradiente generalizado (GGA-*Generalized Gradient Approximation*) [28, 29, 30]. Enquanto a LDA depende somente da densidade local $\rho(\vec{r})$, a GGA também incorpora o gradiente da densidade, na forma de :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d\vec{r} \quad (2.53)$$

Esta aproximação depende da escolha de $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$, para cuja determinação utiliza-se uma parametrização para a variação da densidade de uma célula para outra. Deste modo, diferentes parametrizações levam a funcionais diferentes, ao contrário da LDA, em que um único $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ é determinado. Assim, para a GGA, devido ao fato de se poder implementar o gradiente da densidade de várias maneiras, existem assim muitas versões para esta aproximação. Esta aproximação pode ser generalizada de modo a incluir o termo de spin.

Vale observar algumas características dos resultados obtidos com cada uma das duas aproximações e a sua comparação com os valores fornecidos pelos experimentos. Por exemplo, as constantes de rede quando determinadas utilizando a LDA são, em geral, de 1 a 3% menores que os valores experimentais. Por outro lado, parâmetros de rede calculados com a GGA em muitos casos se aproximam mais do valor experimental. Dentre as duas aproximações descritas, não há como dizer se uma é mais (ou menos) adequada que outra. Na verdade, cada uma das aproximações apresenta características específicas que, a depender do problema em estudo, levam à escolha de uma ou outra nos cálculos a serem realizados.

2.3 Pseudopotencial

Apresentaremos a seguir a metodologia do pseudopotencial, conforme utilizada no programa SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) [38, 39], brevemente descrito no Apêndice B, e que foi utilizado para a realização dos cálculos da estrutura eletrônica dos sistemas aqui investigados.

Para descrever a interação dos elétrons de valência e de condução com os elétrons do caroço e com o núcleo atômico, utilizamos a aproximação do pseudopotencial. Nesta aproximação, o átomo é separado em duas regiões distintas. Uma região mais interna, delimitada por um raio de corte arbitrário r_{cut} , que contém os elétrons caroço (elétrons que não participam das ligações químicas), e uma região externa que contém os elétrons de valência e de condução. Esta aproximação é baseada no fato de que quando o átomo está em ambientes diferentes os elétrons mais internos sofrem pouca influência deste ambiente. A principal contribuição das funções de onda dos elétrons do caroço, para a ligação química, é forçar as funções de onda dos elétrons de valência/condução serem ortogonais aos estados do caroço [35, 34]. Uma variedade grande de pseudopotenciais pode ser contruída, obedecendo a esta condição de ortogonalidade. Neste trabalho utilizamos o denominado pseudopotencial de norma conservada, que segue um procedimento proposto por Zunger e Cohen [36], conforme apresentado a seguir.

Os pseudopotenciais, de um modo geral, são construídos a partir do cálculo do átomo contendo todos os elétrons (*all electron* - AE). O pseudopotencial tem simetria esférica e é construído de tal forma que deva satisfazer a quatro critérios. O primeiro requer que as funções de onda dos elétrons de valência, obtidas a partir do pseudopotencial, não possuam nós. O segundo critério diz respeito à função de onda associada ao pseudopotencial (PP), a denominada pseudo-função. A sua componente radial, para determinado momento angular l , deve ser igual à função de onda "verdadeira" (AE), para pontos situados a partir do raio de corte r_{cut} . Ou seja

$$R_l^{PP}(r) = R_l^{AE}(r) \quad \text{para } r > r_{cut}; \quad (2.54)$$

O terceiro critério requer que a carga no interior da região do caroço seja a mesma quer se considere a pseudo-função ou a função de onda para todos os elétrons (AE).

$$\int_0^{r_{cut}} |R_l^{PP}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_{cut}} |R_l^{AE}(r)|^2 r^2 dr; \quad (2.55)$$

já o quarto critério está relacionado com a energia, requerendo que os auto valores de

energia do pseudopotencial e do átomo devam ser iguais.

$$\epsilon_l^{PP} = \epsilon_l^{AE}. \quad (2.56)$$

Um pseudopotencial que satisfaça a estes quatro critérios é denominado de pseudopotencial de norma conservada.

Nos cálculos deste trabalho utilizamos o pseudopotencial proposto por Troullier e Martins [35]. Nesta aproximação, o número de graus de liberdade para o ajuste do pseudopotencial é aumentado, possibilitando assim uma maior suavização na sua forma.

Para a realização de cálculos atômicos de primeiros princípios (*ab initio*), deve-se escolher uma configuração atômica de referência. Assim, considerando que a blindagem eletrônica possui simetria esférica, os cálculos serão realizados autoconsistentemente através da solução da equação radial de Kohn-Sham:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(\rho, r) \right\} r R_{nl}(r) = \epsilon_{nl} r R_{nl}(r) \quad (2.57)$$

onde $R_{nl}(r)$ é a função de onda atômica radial de todos os elétrons de valência, sendo conhecida como a função de todos os elétrons *all electron*, n e l são os números quânticos principal e de momento angular, respectivamente. $V(\rho, r)$ é o potencial autoconsistente de um elétron, que é dado por:

$$V(\rho, r) = -\frac{Z}{r} + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] \quad (2.58)$$

com $\rho(r)$ sendo a densidade eletrônica para as funções de ondas ocupadas, $R_{nl}(r)$.

Conhecendo a pseudo função de onda $R_{nl}(r)$, construímos o pseudopotencial blindado (*scr*) invertendo a equação radial 2.57,

$$V_{scr,l}^{PP}(r) = \epsilon_l + \frac{1}{2r R_l^{PP}} \frac{d^2}{dr^2} [r R_l^{PP}] - \frac{l(l+1)}{2r^2} \quad (2.59)$$

Para que o pseudopotencial seja contínuo é necessário que a pseudo função de onda tenha derivada contínua, no ponto de mínimo, até a segunda ordem. Para

o pseudopotencial ser suave, sem singularidade na origem, a pseudo função de onda deve se comportar como r^l nas proximidades da origem.

Os efeitos de blindagem dos elétrons de valência dependem muito do ambiente químico no qual eles são colocados. Assim, se removermos os efeitos dos elétrons de valência, obteremos um pseudopotencial iônico que depende do ambiente, garantindo dessa forma um pseudopotencial com condições de ser transferível para outros ambientes. Esses efeitos são calculados de forma autoconsistente para determinar a blindagem eletrônica no novo ambiente. Isto é feito subtraindo o potencial de Hartree e o potencial de troca-correlação dos elétrons de valência do potencial blindado, restando o potencial iônico,

$$V_{ion,l}^{PP}(r) = V_{scr,l}^{PP}(r) - V_H^{PP}[\rho] - V_{xc}^{PP}[\rho] \quad (2.60)$$

Há uma dependência explícita do potencial iônico com o momento angular da pseudofunção de onda, sendo que cada componente momento angular l interage com um potencial diferente.

2.4 Funções base

As funções base mais conhecidas são as ondas planas e os orbitais do tipo gaussianos e de Slater. Para sistemas cristalinos a função base mais utilizada tem sido as ondas planas que reproduzem as condições periódicas de contorno usadas em cálculos de estrutura eletrônica para sistemas cristalinos. Entretanto, estas funções de onda apresentam uma grande desvantagem, pois é necessário um grande número de ondas planas para descrever a maioria dos átomos.

Uma maneira de aumentar a eficiência computacional para o estudo de sistemas muito grandes é utilizar o método de escalonamento linear. Neste tipo de metodologia é necessário ter funções de base localizadas e levar em conta que o número de funções de base por átomo e o tamanho da região de localização destas funções. Um outro tipo de função base são os orbitais atômicos numéricos, que são mais flexíveis que os orbitais do tipo gaussiano.

O SIESTA usa bases localizadas numéricas ou gaussianas. Nos sistemas estudados utilizamos apenas bases numéricas localizadas.

Os orbitais de Kohn-Sham, ϕ_{KS} , podem ser expandidos em funções de base φ , que são os pseudo-orbitais atômicos. Por sua vez, estes pseudo-orbitais são expandidos em funções gaussianas que são representadas pelos seus expoentes zeta (ζ). Cada pseudo-orbital é expandido em uma combinação linear de *zeta*, o que nos fornece uma maior liberdade variacional para o nosso problema, assim

$$\varphi = \sum_i c_i \zeta_i. \quad (2.61)$$

Uma única função ζ constitui uma *single zeta* (SZ), duas funções ζ constituem uma *double zeta* (DZ), e assim sucessivamente. As bases menos rigorosas, como por exemplo a base SZ, tornam os cálculos mais rápidos. Bases mais rigorosas, demandarão um esforço computacional maior, mas com maior precisão. A base SZ é também conhecida como base mínima pois possui apenas uma função radial por momento angular e somente para aqueles momentos angulares que estão na valência do átomo isolado.

Partindo de uma base SZ, podemos obter uma melhor descrição da parte radial adicionando uma segunda função para cada momento angular. Desta forma obteremos uma base DZ. São propostos muitos esquemas para a geração das segundas funções. Na química quântica o esquema de desdobramento da valência (*split valence*) é o mais utilizado. As gaussianas mais estreitas são usadas para definir o primeiro orbital da DZ e as gaussianas mais estendidas descrevem o segundo orbital. Uma outra proposta define a segunda ζ como a derivada da primeira em relação a ocupação.

Uma extensão da ideia de *split valence* para orbitais atômicos numéricos localizados inicialmente foi desenvolvido por Sankey e Nicolaiwsky [40] sendo posteriormente utilizado por Artacho e colaboradores [38].

Funções que correspondem a um momento angular superior podem ser adicionadas às funções de base, para garantir flexibilidade aos orbitais dos elétrons de valência quando estes formam ligações químicas. Estas funções são chamadas de funções de polarização.

2.5 Forças de Hellmann-Feynman

Antes de dar sequência aos cálculos da estrutura eletrônica para um sistema, calculamos a intensidade das forças que atuam sobre os núcleos atômicos para se ter certeza de que as posições dos átomos correspondem a uma geometria de equilíbrio. Utilizamos o valor médio da força sobre os núcleos como critério para determinar se uma dada configuração de posições atômicas corresponde ou não a um sistema em equilíbrio. Para obter a geometria de equilíbrio utilizamos o seguinte procedimento: Caso a força média não seja suficiente pequena, segundo um critério pré-estabelecido, os átomos são movidos de posição, de acordo com a orientação da força. A densidade de carga é calculada para uma configuração nestas novas posições atômicas, sendo as forças sobre os núcleos recalculadas, e o procedimento é repetido até que as forças médias sejam suficientemente pequenas.

Neste trabalho utilizamos o método proposto originalmente por Feynman [41], hoje conhecido como o teorema de Hellmann-Feynman, que permite determinar as forças utilizando apenas uma configuração, não sendo preciso construir uma superfície de energia composta de várias configurações vizinhas. Nesse método, a força no núcleo é dada pela derivada, com sinal trocado, da energia total do sistema em relação à posição do núcleo. Para simplificar a notação vamos considerar uma determinada direção x e calcular a força f_x que atua em um núcleo,

$$f_x = -\frac{\partial E}{\partial x} = -\frac{\partial}{\partial x} \int \phi^*(\vec{r}) \hat{H} \phi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.62)$$

onde \hat{H} é o hamiltoniano do sistema, sendo este um operador hermitiano, sendo $\phi(\vec{r})$ suas autofunções devidamente ortonormalizadas e que dependem da coordenada x . Portanto, f_x deve ser escrita da seguinte forma:

$$f_x = - \left[\int \phi^*(\vec{r}) \frac{\partial \hat{H}}{\partial x} \phi(\vec{r}) d\vec{r} + \int \frac{\partial \phi^*(\vec{r})}{\partial x} \hat{H} \phi(\vec{r}) d\vec{r} + \int \phi^*(\vec{r}) \hat{H} \frac{\partial \phi(\vec{r})}{\partial x} d\vec{r} \right] \quad (2.63)$$

Utilizando as propriedades do operador \hat{H} , podemos reescrever a expressão

2.63 como:

$$f_x = - \left[\int \phi^*(\vec{r}) \frac{\partial \hat{H}}{\partial x} \phi(\vec{r}) d\vec{r} + E \int \frac{\partial \phi^*(\vec{r})}{\partial x} \phi(\vec{r}) d\vec{r} + E \int \phi^*(\vec{r}) \frac{\partial \phi(\vec{r})}{\partial x} d\vec{r} \right] \quad (2.64)$$

$$f_x = - \left[\int \phi^*(\vec{r}) \frac{\partial \hat{H}}{\partial x} \phi(\vec{r}) d\vec{r} + E \frac{\partial}{\partial x} \int \phi^*(\vec{r}) \phi(\vec{r}) d\vec{r} \right] \quad (2.65)$$

$$f_x = - \left[\int \phi^*(\vec{r}) \frac{\partial \hat{H}}{\partial x} \phi(\vec{r}) d\vec{r} \right] \quad (2.66)$$

A partir do operador hamiltoniano e de suas autofunções calculadas exatamente, podemos determinar as forças que atuam sobre os núcleos e, conseqüentemente, determinar as posições de equilíbrio através de uma otimização de geometria.

O método utilizado para otimizar a geometria corresponde a uma dinâmica newtoniana contendo um termo dissipativo. Seja \vec{F}_α a força que atua no núcleo α . A equação para o movimento desse núcleo é expressa por:

$$\vec{R}_\alpha^{(n+1)} = (1 + \lambda) \vec{R}_\alpha^{(n)} - \lambda \vec{R}_\alpha^{(n-1)} + \frac{1}{m} \vec{F}_\alpha^{(n)} \quad (2.67)$$

onde λ é um parâmetro de dissipação de energia e m é uma massa inercial fictícia. Estes parâmetros são escolhidos de modo tal que o movimento seja oscilatório amortecido ou que conduza diretamente para a geometria de equilíbrio.

2.6 Critérios numéricos

Diante do que foi discutido efetuamos um estudo a respeito de uma monocamada de nitreto de gálio (h-GaN). Utilizamos a DFT na aproximação GGA com polarização de spin (para uma breve discussão sobre polarização de spin ver o apêndice D). Para projetar a densidade de carga no espaço direto e calcular os elementos de matriz do hamiltoniano, foi usado um *grid* com uma energia de corte (*Mesh Cutoff*) de 200 Ry. Neste trabalho utilizamos um *energy shift* igual a 0,10 eV. O critério de convergência

da energia total foi de 10^{-5} eV e o das forças era obtido quando a componente de força, em cada átomo, chegava a um valor menor ou igual a $0,01$ eV/Å. No processo de autoconsistência devemos calcular as médias de funções periódicas dentro da zona de Brillouin, no nosso caso o valor da densidade de carga. Para isso, utilizamos o método dos pontos especiais, que permite o cálculo da densidade para apenas alguns pontos (pontos especiais) que são representativos da zona de Brillouin. Para obter estes pontos especiais utilizamos o procedimento de Monkhorst-Pack [45]. Usamos um *grid* contendo 8 pontos \vec{k} . Fizemos testes com mais pontos, mas a energia total do sistema, densidade de estados e estrutura de bandas, não sofreram mudanças significativas ao aumento dos pontos.

Capítulo 3

Resultados

Antes de iniciar com os cálculos para a monocamada, foi necessário realizar estudos preliminares de sistemas com resultados tanto teóricos quanto experimentais conhecidos e que possuem os mesmos átomos do material a ser trabalhado. O nosso objetivo era encontrar os valores de raio de corte dos pseudopotenciais que davam a menor energia total do sistema de trabalho. Escolhemos o nitreto de gálio na fase cúbica, com base de dois átomos, mais conhecida pelo nome de *zinc-blende* e na fase hexagonal, com base de quatro átomos, conhecida como *wurtzita*, o qual demos uma maior prioridade para o estudo do pseudopotencial devido ao fato de ser o material estável a pressão ambiente [43, 42, 44]. O sistema na fase cúbica possui diferentes valores de parâmetro de rede que dependem do substrato no qual será realizado o crescimento epitaxial. Estudamos ainda o nitrogênio N_2 com dois átomos e o gálio na fase α cristalino com base de 4 átomos. Na tabela 3.1 estão os valores experimentais do *gap* de energia e da constante de rede das estruturas cristalinas do GaN.

Estrutura <i>Zinc-blende</i>	GaN
Gap de energia (eV)	3,20 – 3,30(300K)
Constante de rede (Å)	4,52
Estrutura <i>Wurtzita</i>	GaN
Gap de energia (eV)	3,44(300K)
Constante de rede (Å)	$a = 3,19$ e $c = 5,189$

Tabela 3.1: A tabela mostra os valores experimentais do *gap* de energia e da constante de rede das estruturas cristalinas do GaN. A estrutura *wurtzita* é o material mais estável à pressão ambiente [43, 42, 44].

Foram gerados os pseudopotenciais dos dois elementos químicos, Ga e N. Para o nitrogênio, que possui 7 elétrons, foi incluído no caroço o orbital $1s^2$, pois, este não participa das ligações químicas, ficando livres os orbitais $2s^2$ e $2p^3$, resultando assim que o átomo fica com 5 elétrons de valência. Já o gálio, que possui 31 elétrons, tem apenas 3 elétrons de valência, resultando que os orbitais $4s^2$ e $4p^1$ ficam fora do caroço. Assim feito estudamos o sistema em três dimensões na fase hexagonal. Para obtermos o parâmetro de rede de equilíbrio, fizemos o cálculo da energia total em função do parâmetro de rede. A partir deste resultado podemos obter o valor do parâmetro a de rede hexagonal, sendo que o valor c/a foi mantido fixo e igual à 1,63. O valor experimental do parâmetro de rede a é igual à 3,19 Å. Após várias análises verificou-se que o parâmetro de rede que fornecia a menor energia total do sistema foi 3,075 Å, aproximadamente 3,6 % inferior ao valor experimental. Na figura 3.1 mostramos o gráfico que representa a energia versus o parâmetro de rede para a estrutura do GaN na fase *wurtzita*.

3.1 Propriedades da monocamada de Nitreto de Gálio

Para realizar o estudo da monocamada plana de GaN sem defeitos, geramos a supercélula da estrutura hexagonal em um programa de modelagem molecular. Os átomos na estrutura possuíam posições pré-definidas antes de terem sua geometria otimizada. O sistema perfeito é constituído de 96 átomos na supercélula, sendo 48 átomos de gálio e 48 de nitrogênio. Para a monocamada sem defeitos seria possível utilizar uma célula menor. No entanto, como desejamos comparar os resultados para a célula perfeita com células onde são introduzidos defeitos, é necessário adotar uma célula bem maior, de modo que os defeitos pontuais possam ser incluídos na porção

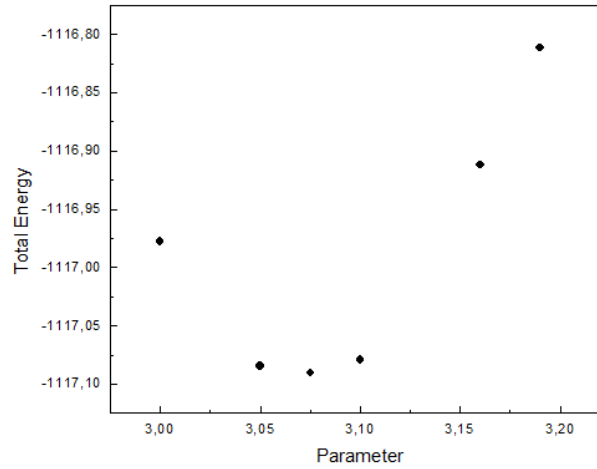


Figura 3.1: O gráfico acima mostra a energia total em eV do sistema versus o parâmetro Å de rede, quando estamos considerando a estrutura *wurtzita*. Nele é possível observar que o valor do parâmetro de rede que obteve a menor energia total foi o de 3,075 Å.

central do que seria a célula perfeita e, assim sendo, não interagem como os defeitos das células vizinhas quando a periodicidade é imposta. A estrutura está disposta na forma de uma folha plana hexagonal, no plano XY , semelhante ao grafeno, com a alternância entre átomos de gálio e nitrogênio nos vértices de cada um dos hexágonos, como mostra a figura 3.2.

Variamos o valor do parâmetro de rede da supercélula, para encontrar o resultado que obtinha a menor energia total do sistema. O valor encontrado foi de 21,10 Å. O comprimento da ligação entre gálio e nitrogênio, neste material ficou em 1,76 Å. Na figura 3.3 está representado o gráfico da energia total do sistema h-GaN em função do parâmetro de rede. Os átomos do material estão todos localizados no plano XY quando da ausência de qualquer tipo de defeito.

Calculamos a energia de coesão para o h-GaN e para a estrutura *wurtzita*, para isto utilizamos a seguinte expressão:

$$E_c = E_t - n_{Ga}E_{Ga} - n_N E_N \quad (3.1)$$

onde E_c é a energia de coesão, E_t é a energia total do sistema e n_{Ga} e n_N são,

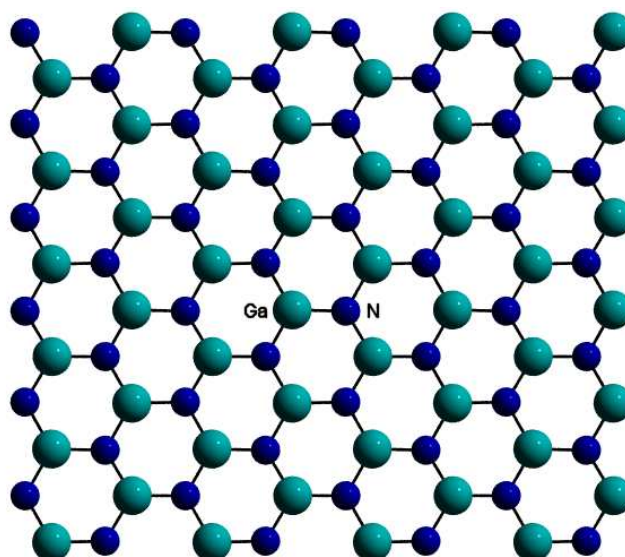


Figura 3.2: A monocamada de nitreto de gálio. Em azul escuro o nitrogênio e em verde claro o gálio. Neste figura está a representação da supercélula vista de cima. O sistema possui condição periódica de contorno no plano XY , acima e abaixo da estrutura há vácuo. As posições dos átomos mostradas na figura são as finais, obtidas após a otimização com dinâmica molecular.

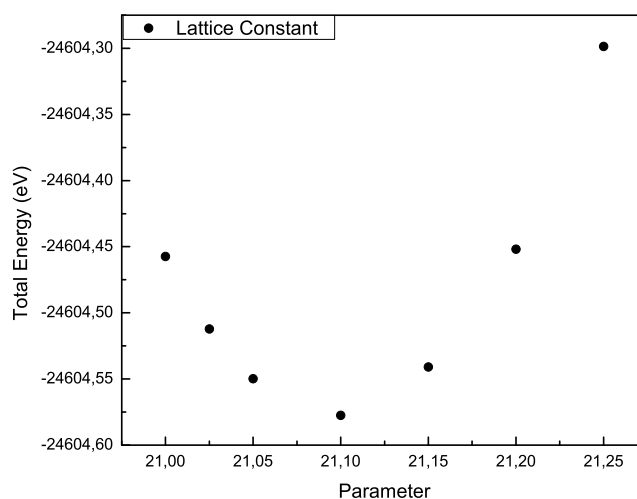


Figura 3.3: O gráfico da energia total em eV versus parâmetro de rede a em Å . O parâmetro de rede da caixa que deu a menor energia total do sistema foi $21,10 \text{ Å}$.

respectivamente, os número de átomos de Ga e de N presentes no sistema, E_{Ga} e E_N são a energia de um átomo livre de gálio e nitrogênio, respectivamente.

O valor encontrado para a energia de coesão por átomo para a folha de h-GaN é igual à $-4,46$ eV/atom e para o cristal de GaN na fase *wurtzita* o resultado encontrado é $-5,56$ eV/atom. Comparando os valores dos dois sistemas, percebemos que a monocamada possui energia por átomo 20 % menor que a energia por átomo do cristal. Isto nos mostra que a monocamada de GaN é menos estável que a estrutura cristalina.

Para este sistema também obtivemos os resultados para a densidade de estados total e projetada, estrutura de bandas e a distribuição de carga local.

Os orbitais no h-GaN apresentam hibridação sp^2 . O gálio, que possui 3 elétrons de valência, compartilha-os com 3 elétrons do nitrogênio um a um. No caso do nitrogênio, que possui 5 elétrons de valência, sobram dois elétrons que não formam ligações e ficam perpendiculares ao plano da monocamada nos orbitais p_z , chamadas de pares isolados (*lone pairs*).

O *gap* de energia encontrado para o sistema foi de $3,45$ eV, tendo assim o sistema um comportamento de semiconductor com *gap* largo, o que o tornaria um material interessante para ter o seu *gap* controlado através da imposição de impurezas. A figura 3.4 mostra a densidade total de estados para *spin-up* e *spin-down*, junto com as projeções dos estados para cada orbital, densidade projetada de estados, participante das ligações químicas. As duas densidade de estados são simétricas e, como consequência disto, o sistema possui *spin* total nulo. Na região de menor energia da banda de valência mostramos uma contribuição predominante do estado $2s$ do nitrogênio, conforme a curva em vermelho. Tem-se ainda uma parcela do $4s$ do gálio, em azul e, em laranja, a correspondente ao $4p$ do gálio. A segunda região, de maior energia, possui uma maior contribuição do orbital $2p$ do nitrogênio, em verde e, no último pico antes da energia de Fermi, temos os orbitais p_z do nitrogênio. Sabemos que este último pico pertence aos orbitais p_z , pois, quando plotamos a densidade de carga localizada nesta região observamos que os orbitais que apareciam eram deste caráter. Na banda de condução tem-se uma maior parcela do orbital $4p$, em laranja,

do gálio.

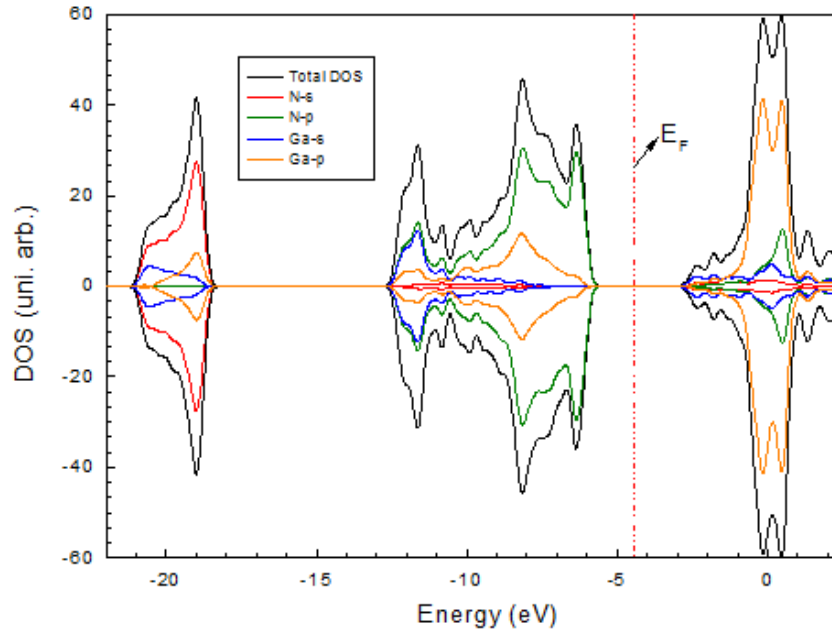


Figura 3.4: A densidade de estados total e projetada para a folha de GaN para *spin-up* e *spin-down*. Existe uma perfeita simetria entre as duas densidades de estados. As projeções para cada estado dos orbitais participantes das ligações químicas são mostradas acima, sendo que em vermelho aparece o estado 2s do nitrogênio, em azul o estado referente ao orbital 4s do gálio, em verde a contribuição do orbital 2p do nitrogênio e em laranja o orbital 4p do gálio. A densidade de estados (DOS) está em unidades arbitrárias e a energia está em elétron-volt.

Outra importante informação se refere à estrutura de bandas do material como mostra a figura 3.5. Nela mostramos que este material possui *gap* direto no ponto Γ . A linha tracejada, em vermelho, mostra a localização da energia de Fermi. A figura mostra duas densidades de estados. A figura 3.5a é a estrutura de bandas com spin *up* e a figura 3.5b a estrutura de bandas com spin *down*.

Os resultados apresentados até aqui foram obtidos para a monocamada plana de GaN sem defeitos. Após isto, utilizando a mesma metodologia, faremos uma análise da estabilidade estrutural e das propriedades eletrônicas de defeitos na monocamada do tipo: antisítios, vacâncias e impurezas substitucionais, que descreveremos a partir da próxima seção.

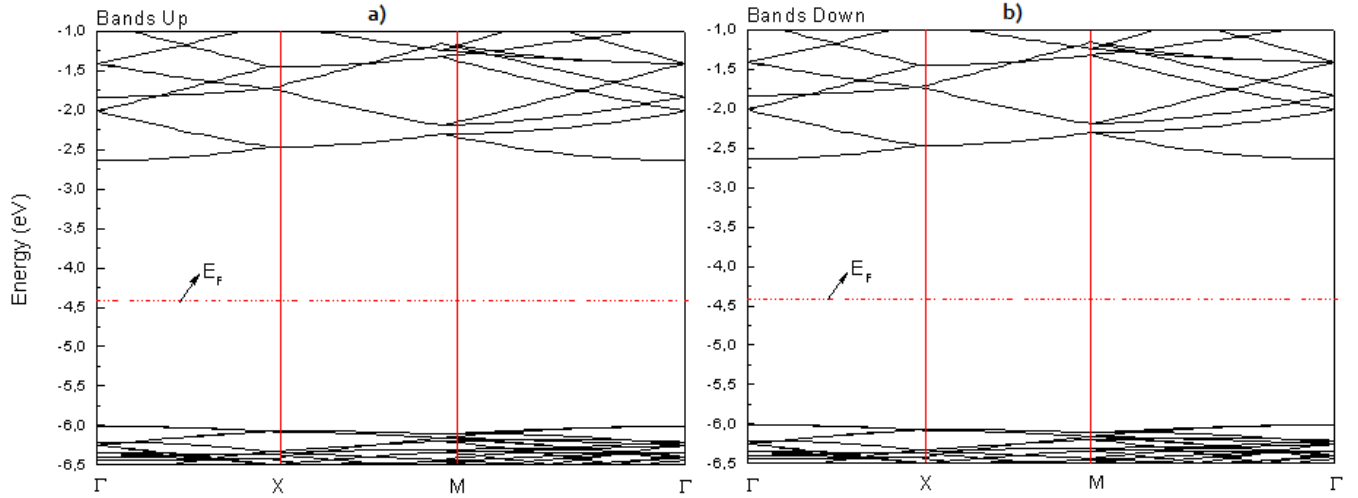


Figura 3.5: A estrutura de bandas para o material perfeito mostrando a energia de Fermi (linha tracejada em vermelho). A figura a) mostra a estrutura de bandas com spin *up* e a figura b) mostra a estrutura de bandas com spin *down*. Constatamos que este material possui *gap* direto no ponto Γ .

3.2 Resultados para o Estudo dos Defeitos

Como é sabido, nem sempre é possível sintetizar um determinado material sem que haja a presença de qualquer tipo de defeito. Nos nanotubos de carbono, por exemplo, podem aparecer defeitos no seu processo de fabricação, tais como pentágonos ou heptágonos em locais onde deveriam existir hexágonos, junção entre nanotubos de quiralidades diferentes, entre outros defeitos. Mas há ainda a possibilidade de introduzir defeitos propositalmente, isto com o intuito de induzir uma determinada propriedade que não era detectado no material original, mas que pode ser utilizada em algum experimento ou dispositivo eletrônico, para uma finalidade desejada.

Estudamos alguns tipos de defeitos na monocamada de h-GaN, que podem aparecer numa possível síntese desse material. Por ter a folha de GaN apresentado um *gap* largo, a presença de defeitos é passível de ser estudada sem grandes dificuldades. Exploramos as vacâncias de gálio e nitrogênio, antissítios e as impurezas substitucionais de carbono e silício. Foi introduzido um único defeito na região central da supercélula para que o defeito não tenha interferência com o da célula seguinte. Os defeitos foram artificialmente gerados a partir da folha perfeita relaxada de modo que antes da otimização da geometria, o defeito se localizava simétrico em todas as direções,

no plano da monocamada. No que se segue, vamos apresentar os resultados de cada defeito, densidade de estados total e projetada, estrutura de bandas e excesso de spin no defeito. As figuras que mostram as posições dos átomos, após a otimização da geometria, apenas conterão os átomos da parte onde estão localizados os defeitos. Desta forma, não mostraremos a supercélula completa, para efeito de melhor visualização da posição relativa dos átomos do defeito. Mostraremos os resultados para a energia de formação dos defeitos e ao final do capítulo uma tabela conterá os valores de energia de formação de todos os sistemas, para informações detalhadas sobre as equações ver o apêndice C que trata de energia de formação.

3.2.1 Vacância de Gálio - V_{Ga}

A vacância de gálio consiste na ausência de um átomo de gálio artificialmente retirado do centro do material. Assim o sistema passa a ter 95 átomos, sendo 48 de nitrogênio e 47 de Gálio. Com a presença dessa vacância o sistema fica com 3 elétrons a menos que no material original. Em um hipotético experimento, esse tipo de defeito poderia ser formado durante o processo de síntese ou poderia ser artificialmente induzido por irradiação.

Após os cálculos realizados, verificamos que os átomos do material permaneceram totalmente no plano XY . Com a remoção do átomo de gálio da monocamada perfeita, três átomos de nitrogênio ficaram com ligações pendentes em torno da vacância, a que chamamos de *dangling bonds*. A figura 3.6 mostra as posições dos átomos na região do defeito após a otimização da geometria. Na imagem é possível observar a quebra da simetria C_3 .

Existe uma repulsão entre os átomos de nitrogênio na região do defeito, provocada pela presença dos orbitais com ligações pendentes desses átomos. As distâncias N-N, na região do defeito, antes da retirada do átomo de gálio eram de 3,05 Å. Após a retirada, as distâncias N-N ficaram em 3,11, 3,12 e 3,22 Å. As ligações Ga-N para regiões afastadas da vacância ficaram em torno de 1,76 Å, como no sistema original.

Calculamos a energia de formação da vacância de gálio (V_{Ga}). Para o caso de um ambiente rico em N a E_{form} é 7,78 eV e para o ambiente rico em Ga é 9,46

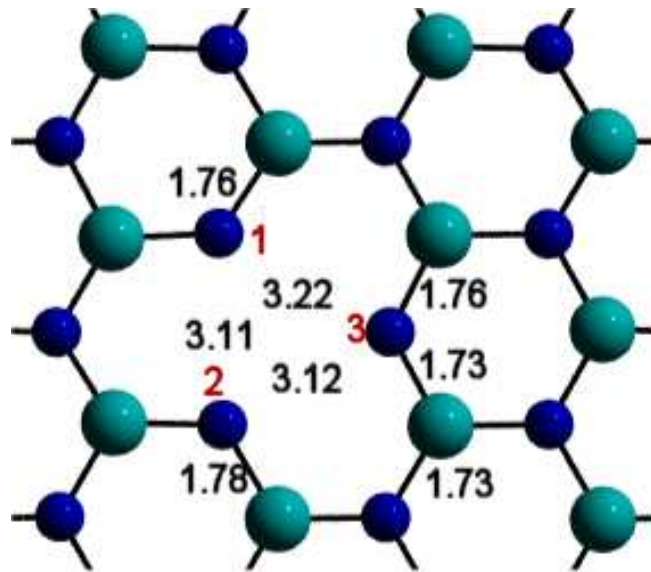


Figura 3.6: O sistema h-GaN com a vacância de gálio na região do defeito. Os átomos do sistema permaneceram no plano XY e a simetria C_3 foi quebrada. Depreende-se haver uma repulsão entre os átomos de nitrogênio, 1, 2 e 3. O material passa a ter três ligações pendentes que denominam-se de *dangling bonds*.

eV . Percebemos, neste resultado, que o surgimento deste defeito é mais favorável de acontecer para um ambiente rico em nitrogênio.

Em seguida à análise estrutural passamos para o estudo da parte eletrônica do material. O sistema com a vacância de gálio, em relação ao sistema perfeito, sofreu modificações na densidade de estados (DOS) devido a ausência dos 3 elétrons do átomo de Gálio retirado. Na figura 3.7 observamos as modificações dos estados da densidade total. Nesta figura podemos verificamos que aparecem estados na região do *gap* quando comparamos o sistema com o material perfeito e pela posição da Energia de Fermi, o sistema possui estados ocupados e estados vazios naquela região. Estes estados, com *spin-down*, estão relacionados com os orbitais s e p , em vermelho e em verde respectivamente, referentes aos três elétrons do nitrogênio que não formam ligações químicas entre si.

Nas figuras 3.8a e 3.8b apresentamos a estrutura de bandas, *up* e *down*, para este hipotético material. Verificamos no gráfico (b) acima do topo da banda de valência, estados relacionados aos dos elétrons das ligações pendentes. Imediatamente acima da energia de Fermi aparecem três estados vazios de caráter p .

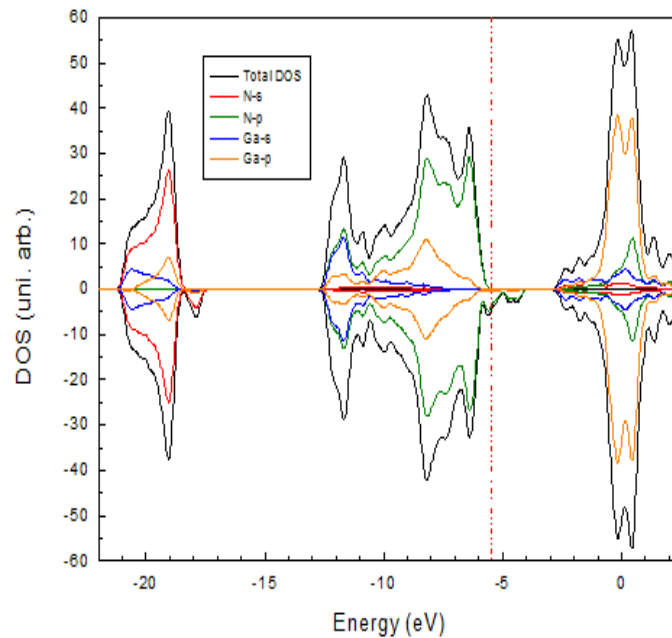


Figura 3.7: A densidade de estados, total e projetada, para a monocamada com vacância de gálio. Vemos que aparecem estados no nível do gap, quando comparamos com o sistema perfeito, pertencentes aos orbitais p do nitrogênio. Percebe-se ainda que existem estados s dos átomos de nitrogênio com energia maior que o grupo s principal, mais abaixo na densidade de estados.

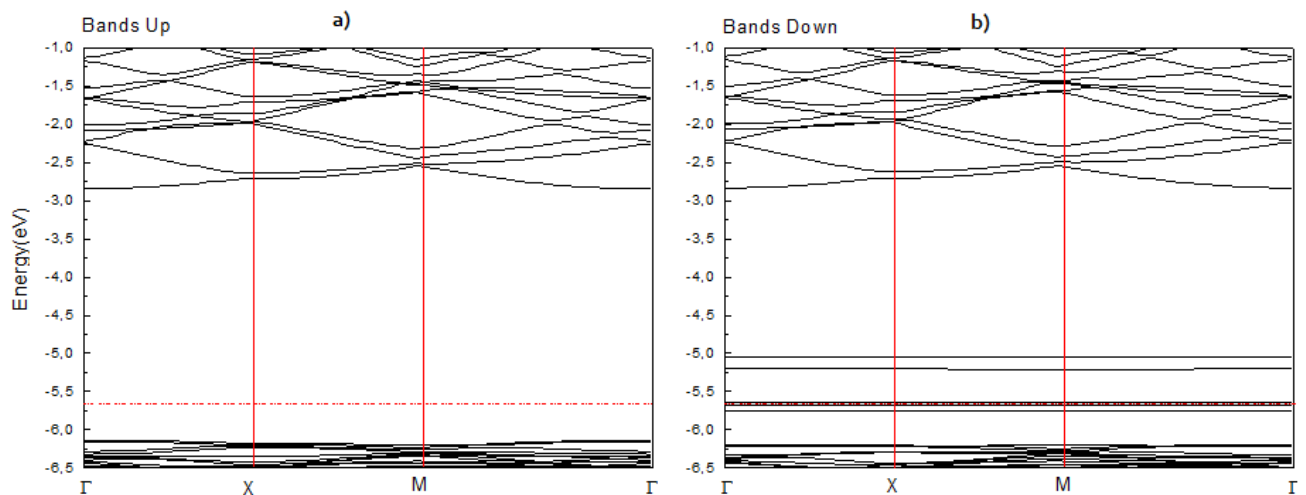


Figura 3.8: Estrutura de bandas para a monocamada com vacância de gálio. A figura a) mostra a estrutura de bandas *up* e a figura b) a estrutura de bandas *down* onde aparecem estados na região do *gap*. Estes estados ocupados são referentes ao orbital p do nitrogênio. A linha tracejada em vermelho mostra o nível de Fermi.

A figura 3.9 apresenta o excesso de carga localizada na região do defeito. A equação $\Delta\rho = \rho \uparrow - \rho \downarrow$ dá a diferença entre a densidade de carga *up* e *down*. Cada um dos 3 nitrogênios do defeito possui hibridização sp^2 . O orbital não ligante p_z está totalmente ocupado, e os elétrons que não participam de ligações são mantidos nos orbitais do tipo sp^2 .

A diferença $|Spin(up) - Spin(down)|$ foi de 3/2. Usando a expressão $2S + 1$, onde S é definido aqui como a diferença entre de *spin*, teremos um sistema com multiplicidade 4, tendo assim quatro possíveis estados de *spin* para os elétrons do defeito.

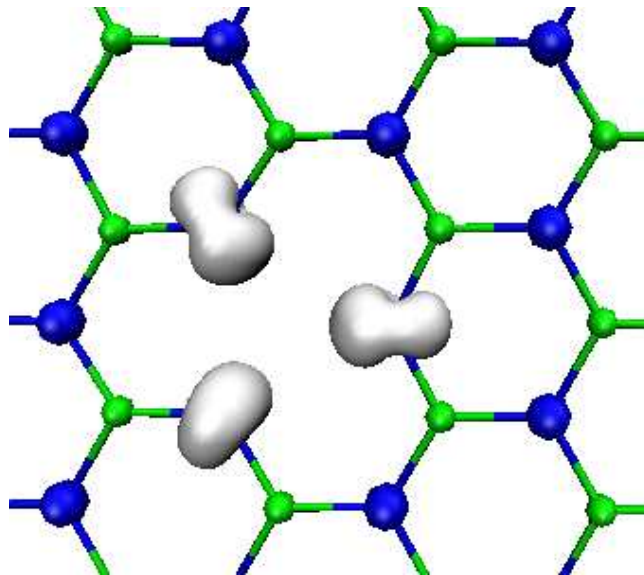


Figura 3.9: A densidade de carga do sistema com vacância de gálio. O excesso de spin ($\Delta\rho = \rho \uparrow - \rho \downarrow$) está localizado na região do defeito. Percebemos assim um caráter sp^2 nos orbitais, devido a superposição dos orbitais s e p na região do defeito.

3.2.2 Vacância de Nitrogênio - V_N

Este sistema possui 47 átomos de nitrogênio e 48 átomos de gálio. O material agora possui 5 elétrons a menos que o material original. Após o cálculo de otimização da geometria do material o sistema apresentou os resultados a seguir.

A figura 3.10 mostra a reordenação dos átomos de gálio e nitrogênio após a relaxação do sistema e a figura 3.11 mostra que os átomos marcados com os números 1

e 2 se deslocam $0,56 \text{ \AA}$ do plano XY em sentidos opostos em relação ao plano original. Surge uma ligação Ga-Ga entre os átomos de Gálio indicados com os números 1 e 3 mostrada na mesma figura. A ligação se dá devido ao compartilhamento de um elétron de cada átomo de Ga, com comprimento de ligação $2,70 \text{ \AA}$, o que caracteriza uma ligação longa, considerando que a ligação Ga-Ga fica em torno de $2,44 \text{ \AA}$. Ocorre também, como no caso da V_{Ga} , a quebra da simetria de rotação C_3 .

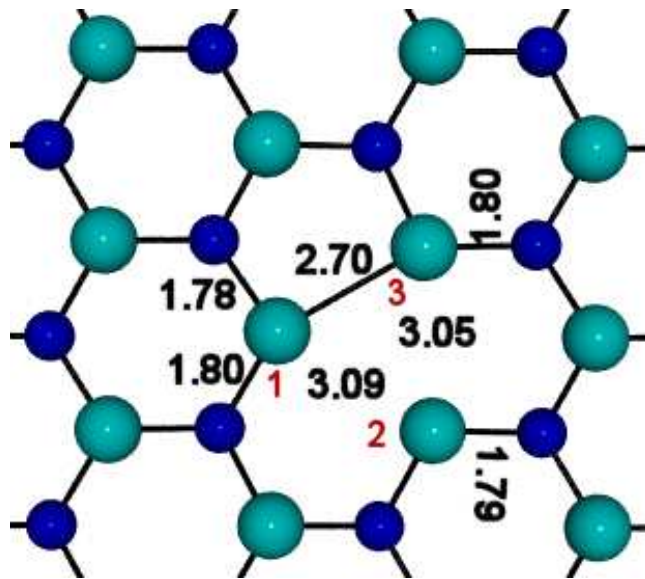


Figura 3.10: O sistema h-GaN com a vacância de nitrogênio na região do defeito. O defeito não permanece totalmente no plano XY . Ocorre a rearrumação das ligações dos átomos de gálio marcados com 1 e 3 e o átomo de gálio marcado com o número 2 fica com ligação pendente (*dangling bond*).

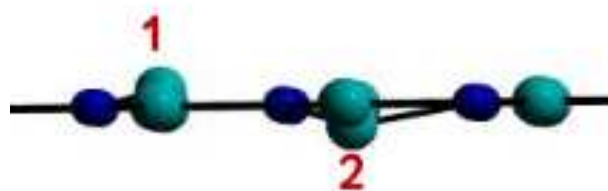


Figura 3.11: Nesse sistema o átomos 1 e 2 na região do defeito saem do plano XY com um deslocamento de $0,56 \text{ \AA}$, considerando o plano dos átomos da monocamada como referencial.

Calculamos a energia de formação da vacância de nitrogênio V_N . Para o caso de um ambiente rico em N a E_{form} é $5,04 \text{ eV}$ e, para o ambiente rico em Ga, é $2,96 \text{ eV}$.

Para este caso, o ambiente mais favorável para a formação do defeito será o ambiente rico Gálio.

No gráfico da figura 3.12 verificamos que surgem, na densidade de estados, níveis na região do *gap*, quando comparamos com a monocamada perfeita, como verificado na vacância de gálio. Para este sistema o orbital não ligante do gálio possui uma maior energia, ficando acima da faixa de valência.

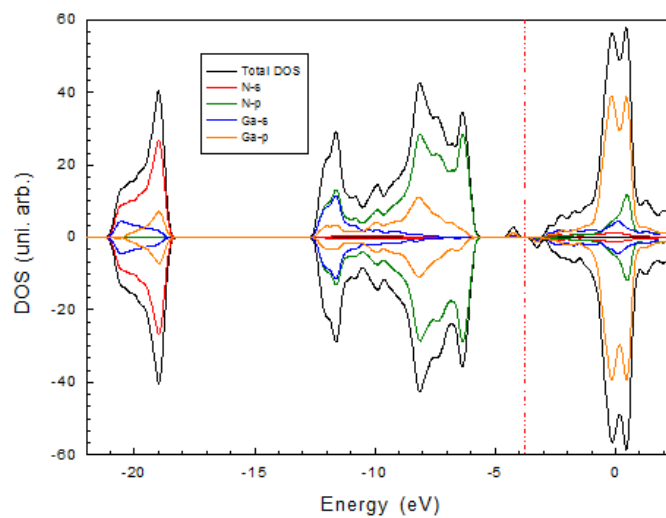


Figura 3.12: A densidade de estados para a Vacância de nitrogênio. Aparecem dois estados na região do *gap*, um deles ocupado e pertencente aos orbitais do gálio.

Na estrutura de bandas com spin *up* (figura 3.13a) vemos um estado logo acima da banda de valência. Este estado pertence à *dangling bond* do Ga que não se liga a nenhum outro átomo. Na figura 3.13b vemos um estado vazio no fundo da banda de condução.

A figura 3.14 apresenta o excesso de densidade de carga localizada na região do defeito, $\Delta\rho = \rho \uparrow - \rho \downarrow$. O excesso de spin se localiza nos átomos de Ga e nos orbitais não ligantes dos átomos de nitrogênio mais próximos. Na imagem podemos observar que o deslocamento do Ga de número 2 acontece devido ao orbital com ligação pendente sofre repulsão dos orbitais ligados dos átomos de gálio ligados na região do defeito.

Para a vacância de nitrogênio temos que a diferença $|Spin(up) - Spin(down)|$

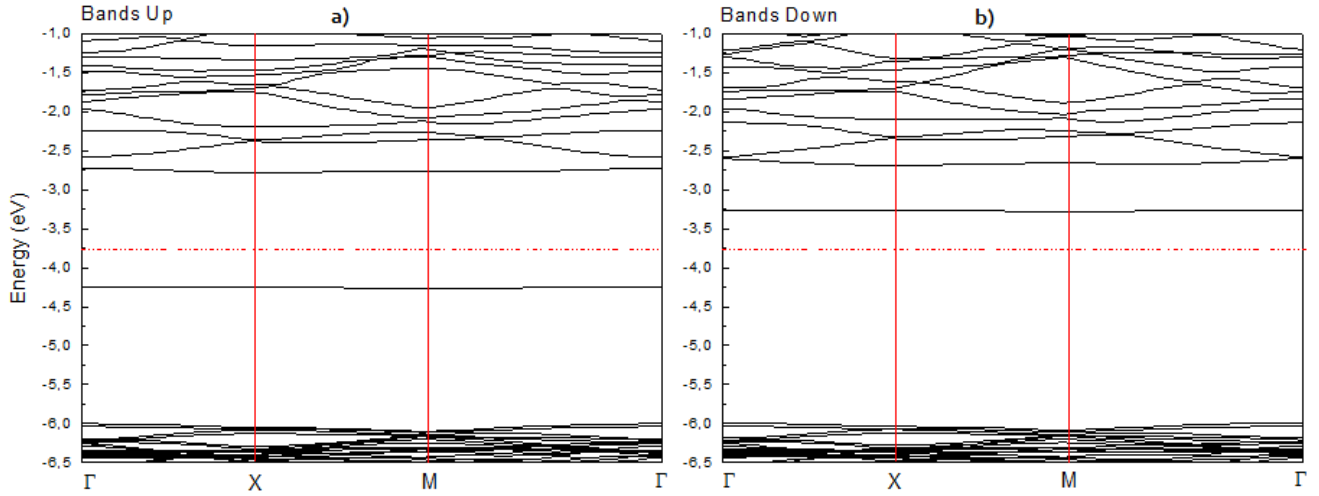


Figura 3.13: Estrutura de bandas para a V_N mostrando os estados na região do *gap*. Na figura a), na estrutura de bandas *up*, aparece um estado ocupado e na figura b) aparece um estado vazio.

foi igual à $1/2$. Neste caso teremos um sistema com multiplicidade 2.

3.2.3 Nitrogênio substituindo Gálio - N_{Ga}

Este sistema é definido como um anti-sítio. Assim, neste caso introduzimos um átomo de Nitrogênio num sítio que deveria conter um átomo de Gálio. O material fica com 96 átomos, como no sistema perfeito, mas com 47 de átomos de gálio e 49 átomos de nitrogênio, possuindo portanto 2 elétrons a mais que o sistema original.

Após a relaxação dos átomos estes permaneceram no plano XY , tendo havido a rearrumação dos átomos na região do defeito com a quebra da simetria C_3 . A figura 3.15 mostra que o sistema permanece no plano XY . Neste caso aparecem duas ligações nitrogênio-nitrogênio (N-N) e um nitrogênio fica com uma ligação pendente.

Para o caso de um ambiente rico em N, a energia de formação E_{form} é $5,67 eV$ enquanto que para o ambiente rico é $9,83 eV$. Fica constatado que o ambiente rico em N é mais favorável para a ocorrência deste defeito.

Na densidade de estados, representada na figura 3.16, aparecem 3 estados com *spin-up* e 2 com *spin-down* na região do *gap* entre o topo da banda de valência e a energia de Fermi. Estes estados são referentes aos orbitais do nitrogênio. Como

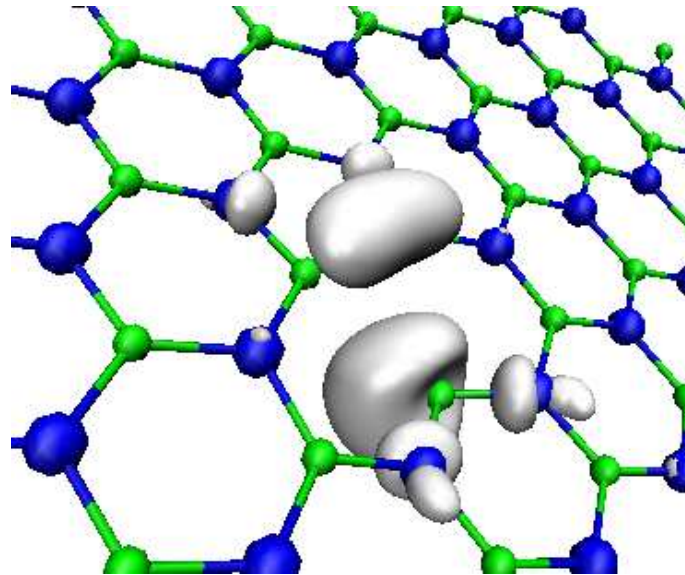


Figura 3.14: A densidade de carga do sistema com vacância de nitrogênio. O excesso de spin ($\Delta\rho = \rho \uparrow - \rho \downarrow$) está localizado na região do defeito. Dois átomos de gálio fazem uma ligação simples. Dois orbitais pendentes formam ligação e o terceiro permanece inalterado. O orbital do átomo de Ga que possui ligação pendente sofre repulsão dos orbitais ligados Ga-Ga ligados.

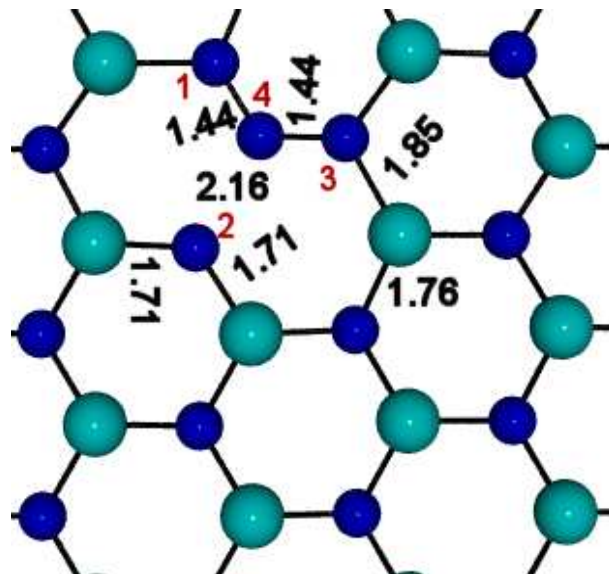


Figura 3.15: O anti-sítio Nitrogênio substituindo Gálio N_{Ga} . A região do defeito mostra que existem duas ligações N-N e uma *dangling bond*. O sistema permanece no plano XY mas ocorre a quebra da simetria de rotação C_3 .

acontecem duas ligações N-N, os nitrogênios, marcados com os números 2 e 4, apresentam com *dangling bonds* em orbitais tipo *p*.

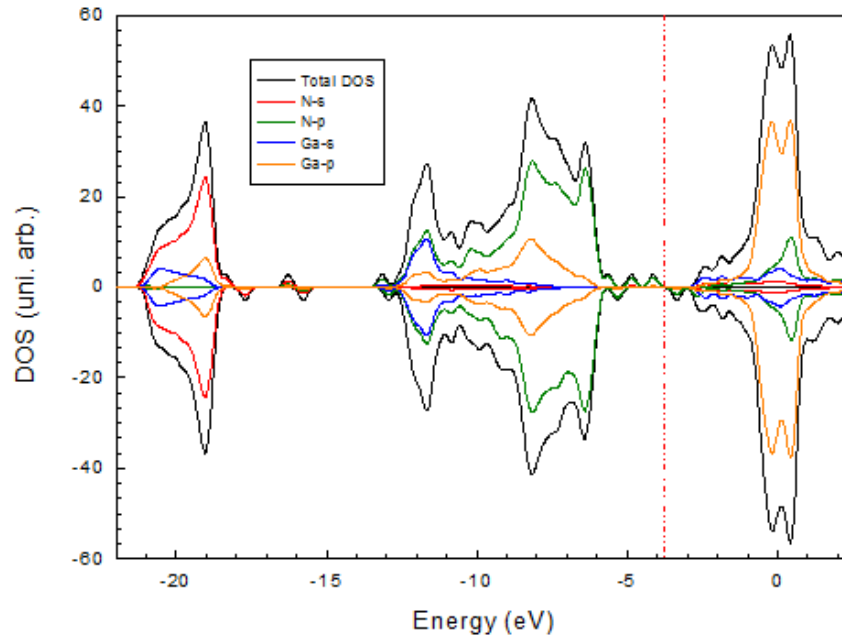


Figura 3.16: A densidade de estados para o N_{Ga} . Os estados na região do *gap* são pertencentes aos nitrogênios com *dangling bonds*.

Na figura 3.17 apresentamos a estrutura de bandas na vizinhança da região do *gap*. Na estrutura de bandas com spin *up* (figura 3.17a) aparecem 3 linhas de energia que estão em posições acima da banda de valência. Elas estão relacionados com os estados ocupados na região do defeito, representando os orbitais que ficam com *dangling bonds*. Na estrutura de bandas com spin *down* (figura 3.17b) aparece um estado ocupado e um vazio.

A figura 3.18 mostra o excesso de densidade de carga localizada no defeito. Podemos observar os orbitais de caráter *p* no nitrogênio do anti-sítio e em seus vizinhos. Assim, um elétron do átomo de nitrogênio, no anti-sítio, do orbital não ligado, se desloca para o orbital tipo p_z . No átomo de nitrogênio marcado com o número 2 existe uma *dangling bond* de caráter *p* onde se encontra 1 elétron. Os estados que aparecem na região do *gap*, mostrados na estrutura de bandas e densidade de estados, são os descritos aqui.

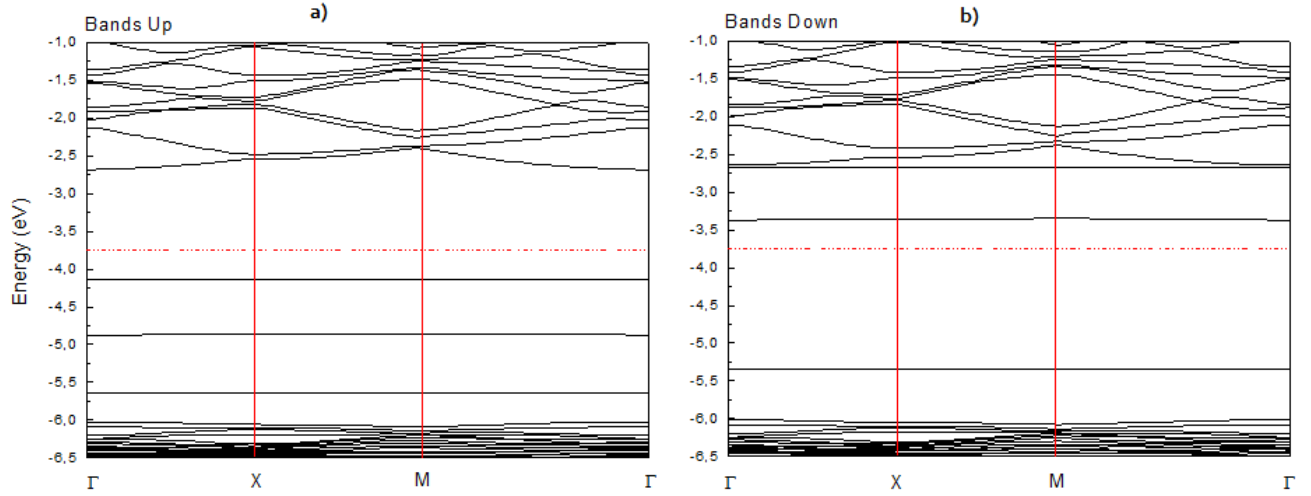


Figura 3.17: A estrutura de bandas *up* (figura a)) e *down* (figura b)) do N_{Ga} . Elas mostram os 4 estados ocupados na região do *gap* na estrutura de bandas *up* e um estado ocupado na estrutura de bandas *down*, estados logo acima da banda de valência. A linha vermelha representa a energia de Fermi.

A diferença entre $|Spin(up) - Spin(Down)|$ foi de 1. Usando a expressão $2S + 1$, onde S é o valor do *spin*, teremos um sistema com multiplicidade 3.

3.2.4 Gálio substituindo Nitrogênio - Ga_N

Nesse sistema, de modo semelhante ao anterior, um átomo de nitrogênio foi substituído por um átomo de gálio de modo que o sistema também fica com 96 átomos. Agora com 49 átomos de gálio e 47 átomos de Nitrogênio, fazendo com que o sistema passe a ter dois elétrons a menos que o material original, i. e., sem defeito.

Após a simulação, os átomos do sistema permaneceram no plano XY . O átomo de Ga do anti-sítio, marcado com o número 1, se ligou com todos os átomos de gálio vizinhos na região do defeito. O comprimento das ligações entre o gálio central e os seus primeiros vizinhos ficou em $2,19 \text{ \AA}$, como mostra a figura 3.19. Nesta imagem podemos observar que existe a conservação da simetria C_3 do defeito, embora esse defeito tenha deformado o material na imediata vizinhança. Os ângulos entre os átomos de Gálio neste anti-sítio permaneceram em 120 graus.

Para o caso de um ambiente rico em N a energia de formação E_{form} é $9,70 \text{ eV}$ enquanto que, para o ambiente rico em Ga, ela é $5,54 \text{ eV}$, sendo portanto o ambiente

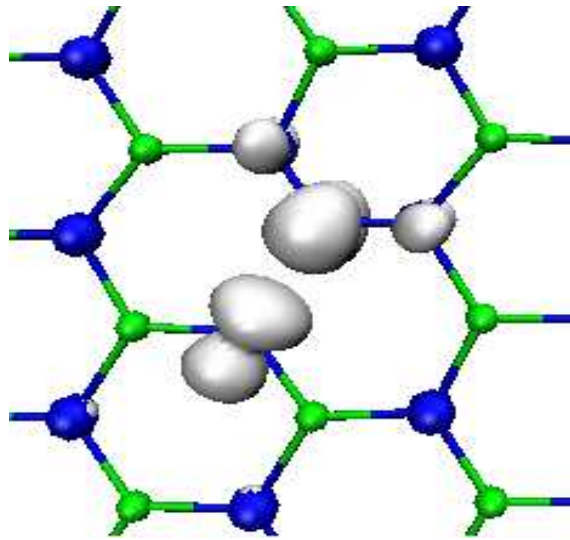


Figura 3.18: O excesso de densidade de carga localizada na região do defeito. Vemos que o Nitrogênio que está no sítio originalmente do Gálio, faz duas ligações N-N. O elétron restante se rearranja nos orbitais não ligantes dos nitrogênios vizinhos. O elétron que não faz ligação química se encontra no orbital p_z do anti-sítio e interage também com orbitais p_z dos nitrogênios vizinhos mais próximos. Surge ainda uma combinação de orbitais tipo p no nitrogênio marcado com o número 2, com ligação pendente.

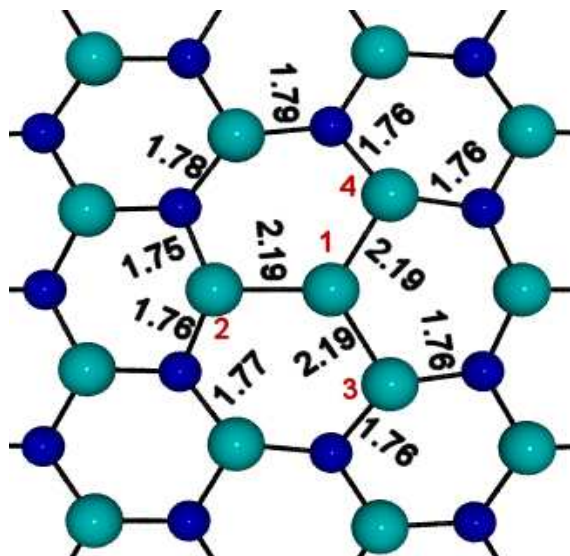


Figura 3.19: O sistema Ga_N . Os átomos do material permaneceram no plano XY e o Gálio no anti-sítio se ligou com todos os átomos primeiros vizinhos e permaneceu simétrico a eles.

rico em gálio mais favorável para o surgimento deste defeito.

A figura 3.20 mostra a densidade de estados total e projetada. Na região logo acima do topo da banda de valência ocorre a presença de estados de caráter p dos átomos de gálio e nitrogênio. Em relação ao sistema puro existem apenas essas modificações nesta região. Para este material as densidades de estados total up e $down$ permaneceram simétricas.

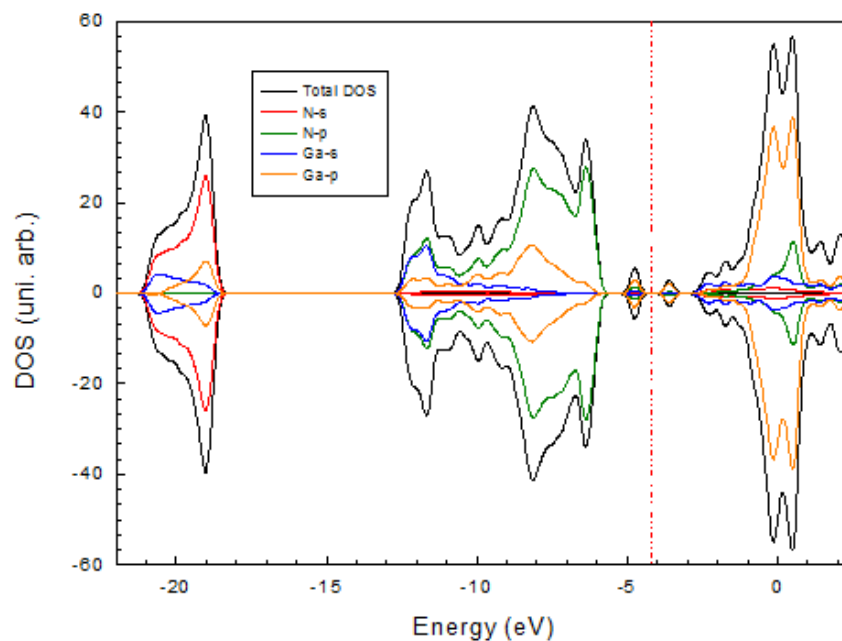


Figura 3.20: A densidade de estados total e projetada para o GaN . Neste material as densidades de estado up e $down$ permaneceram simétricas.

Na figura 3.21 temos a estrutura de bandas up e $down$. Vemos na região do gap três estados deslocados da banda principal. Para as duas estruturas de banda estas faixas de energia ficam na mesma posição.

O excesso de spin $\Delta\rho = \rho \uparrow - \rho \downarrow$ obteve resultado nulo, não havendo pois acúmulo de carga na região do defeito.

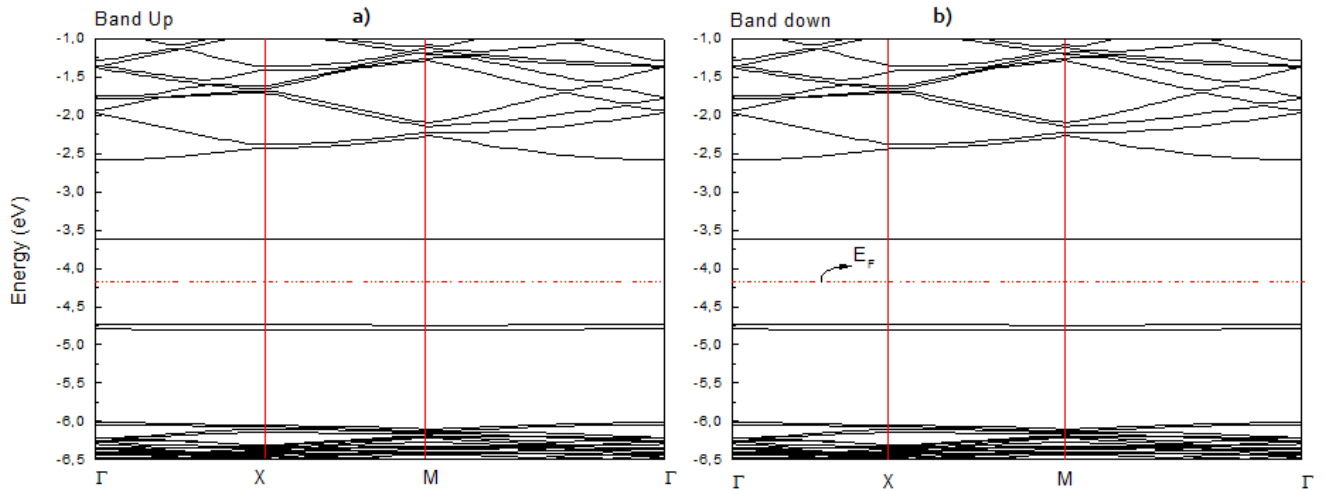


Figura 3.21: A estrutura de bandas do GaN . As figuras a) *up* e b) *down* mostram que os estados acima da banda de valência estão na mesma posição nos dois gráficos.

3.2.5 Carbono substituindo Nitrogênio - C_N

Muitas propriedades dos dispositivos semicondutores são devido à presença de impurezas substitucionais. Em razão disto, a possibilidade de implementação de dispositivos baseados em monocamadas sugere um estudo apropriado de impurezas que podem agir como doadoras ou aceitadoras. Utilizamos impurezas do grupo IV. Vamos agora apresentar e discutir os resultados para as impurezas substitucionais de carbono e silício, cada um destes átomos situado na condição substitucional tanto de Ga como de N.

A primeira impureza que vamos apresentar aqui será o carbono substituindo nitrogênio, C_N . O sistema continua com 96 átomos na supercélula. Com a presença do átomo de carbono na estrutura, o sistema possui um elétron a menos, pois é removido um átomo de nitrogênio com 5 elétrons de valência, por um átomo de Carbono, este com 4 elétrons.

A figura 3.22 mostra que o carbono se ligou com todos os átomos de gálio vizinhos ficando equidistante deles, surgindo assim 3 ligações Ga-C, com comprimento igual a 1,84 Å e que permaneceu no plano XY. Ocorre também a conservação da simetria C_3 na região do defeito.

Obtivemos os seguintes resultados para a energia de formação: no caso de um

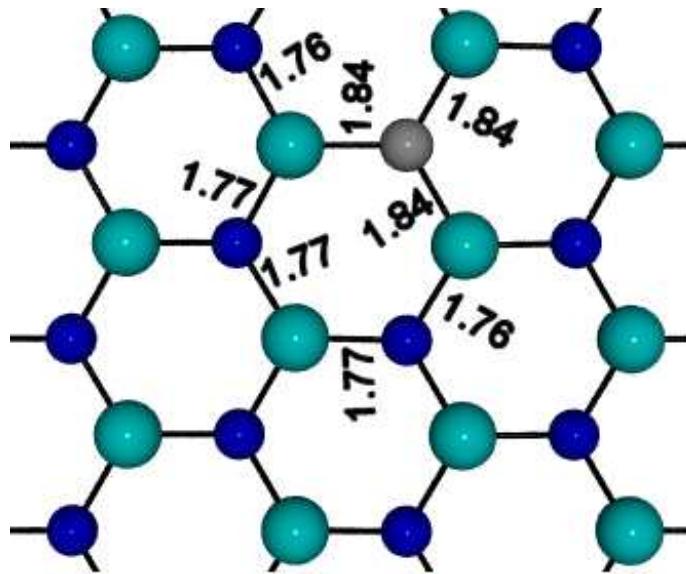


Figura 3.22: O carbono no lugar do nitrogênio C_N . O sistema com carbono (átomo em cor de cinzar) permaneceu no plano XY . As ligações Ga-C ficaram simétricas e o sistema permaneceu planar.

ambiente rico em N a E_{form} foi de 4,09 eV enquanto que, para o ambiente rico em Ga, ela foi de 2,01 eV. O ambiente rico em Ga é, conseqüentemente, mais favorável para a produção deste defeito.

O gráfico para a densidade de estados, representado na figura 3.23, mostra um estado vazio depois da energia de Fermi na região do *gap*. Na região interna da banda de valência aparece um estado p do carbono, mostrado em linha preta tracejada. Como o átomo de carbono possui quatro elétrons de valência, três deles fazem ligações do tipo sp^2 e um orbital tipo p não participa de ligação alguma.

A figura 3.24 mostra a estrutura de bandas deste sistema. No nível logo acima da energia de Fermi temos o estado não ocupado referente ao orbital sp^2 do carbono.

A figura 3.25 apresenta o excesso de densidade de carga localizada na região do defeito, $\Delta\rho = \rho \uparrow - \rho \downarrow$. A carga se localiza inteiramente no orbital p_z do carbono, sendo que este estado se encontra dentro da banda de valência.

A diferença entre $|Spin(up) - Spin(down)|$ foi de 1/2. Usando a expressão $2S + 1$, onde S é o valor do *spin*, teremos um sistema com multiplicidade 2, portanto resultando em dois possíveis estados de *spin* para o elétron não ligado.

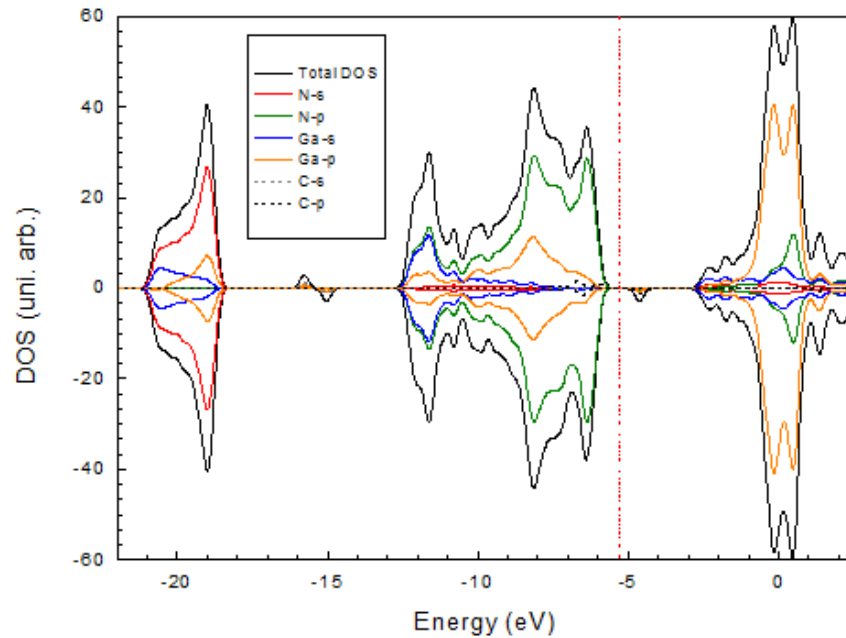


Figura 3.23: A densidade de estados para o C_N . O átomo de carbono possui um elétron não ligado e os estados referentes a esse elétron estão no orbital p , dentro da banda de valência. Aparece um estado vazio logo acima do nível de Fermi.

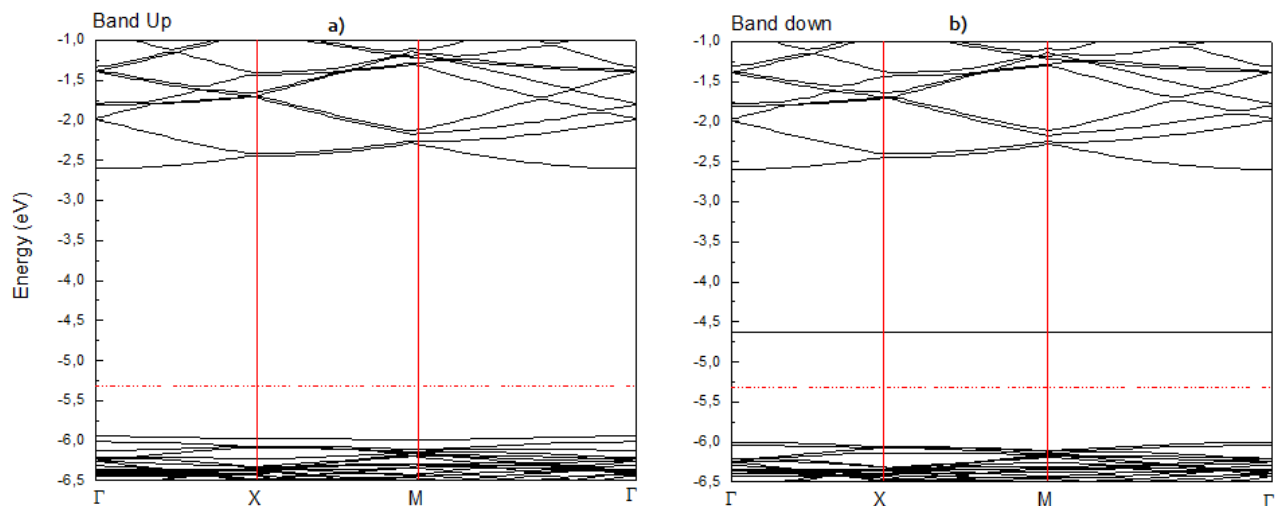


Figura 3.24: A estrutura de bandas para o C_N na região vizinha do gap . Os gráfico *a up* e *b down* mostram apenas um estado vazio acima do nível de Fermi. O estado ocupado se encontra na banda de valência.

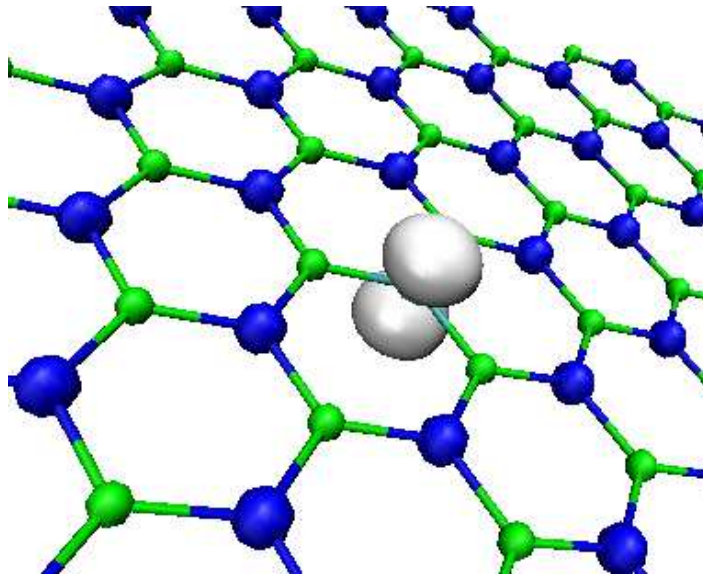


Figura 3.25: O excesso de densidade de carga localizada no defeito, $\Delta\rho = \rho \uparrow - \rho \downarrow$ do sistema C_N . No orbital p_z do Carbono é onde se encontra o elétron não participante de ligações.

3.2.6 Carbono substituindo Gálio - C_{Ga}

A segunda impureza substitucional considerada foi o carbono substituindo o gálio. Aconteceu que os resultados, para o sistema com 96 átomos na supercélula, ficaram como se o sistema tivesse um número par de elétrons, ocorrendo em spin total nulo, densidade de estados e estrutura de bandas para spin *up* e *down* totalmente simétricas. Como este sistema contém um número ímpar de elétrons, devido ao fato que ao retirar um átomo de gálio, com 3 elétrons de valência, entra um átomo de carbono com 4 elétrons de valência e como o carbono faz 3 ligações e sobra um elétron não ligante, era de se esperar um resultado de spin não nulo. Neste sistema ocorreu interação entre os defeitos das células vizinhas e esta interação anulou o spin. Face a esta dificuldade, optamos por uma célula maior, para que a interação entre estas células não mais ocorra. Este material, diferente de todos os outros, possui 120 átomos na supercélula.

Quando aumentamos o número de átomos, não houve mais interação entre os defeitos e, o sistema apresentou spin total não nulo. A interação ocorreu porque os orbitais relacionados com o defeito são mais delocalizados, diferentemente dos sistemas

anteriores, em que os orbitais dos defeitos ficavam mais localizados.

A figura 3.26 mostra que o carbono se ligou com todos os átomos de nitrogênio vizinhos, ficando equidistante deles, surgindo ligações Ga-C. O comprimento de ligação Ga-C resultou igual a 1,44 Å e a região do defeito permaneceu com simetria C_3 , tendo o sistema permanecido no plano XY . Este sistema requereu um tempo computacional, necessário a relaxação mais demorada entre os sistemas com defeito. Isso foi ocasionado pelo fato do carbono ter atraído os átomos de nNitrogênio vizinhos e, conseqüentemente, fazendo com que se deslocassem em direção ao átomo de carbono e ficando o comprimento de ligação bem menor.

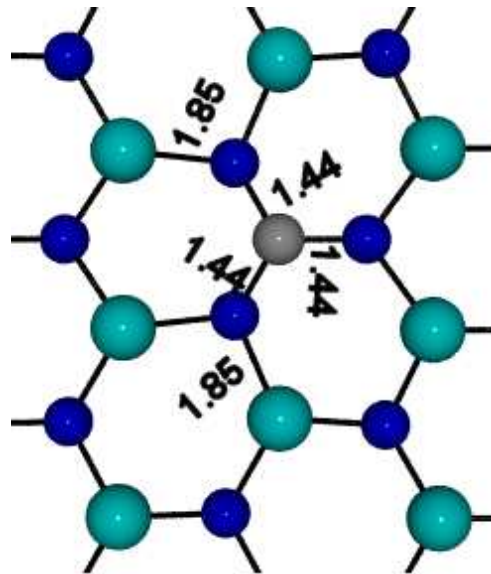


Figura 3.26: O carbono substituindo gálio C_{Ga} . O sistema com carbono (em cor de cinza) teve a simetria C_3 conservada na região do defeito. As ligações C-Ga ficaram simétricas e curtas, com comprimento de 1,44 Å e o sistema permaneceu planar.

Para calcular a energia de formação desse sistema, diferente dos demais, tivemos que fazer um novo cálculo para a monocamada perfeita, agora com 120 átomos, devido ao fato de que a equação para a energia de formação (ver apêndice C) ser calculada em valor absoluto de energia. Desta forma, obtivemos os seguintes resultados: Para o caso de um ambiente rico em N a E_{form} resultou em 3,20 eV enquanto que para o ambiente rico em Ga resultou em 5,28 eV. Isto sugere ambiente rico em Nitrogênio como sendo mais favorável para a produção deste defeito.

O resultado para a densidade de estados para este sistema aparece na figura 3.27. Os estados com *spin up* e *spin down* são mostrados. O carbono, que possui 4 elétrons de valência, faz 3 ligações e o estado do elétron restante se desloca para fundo da banda de condução.

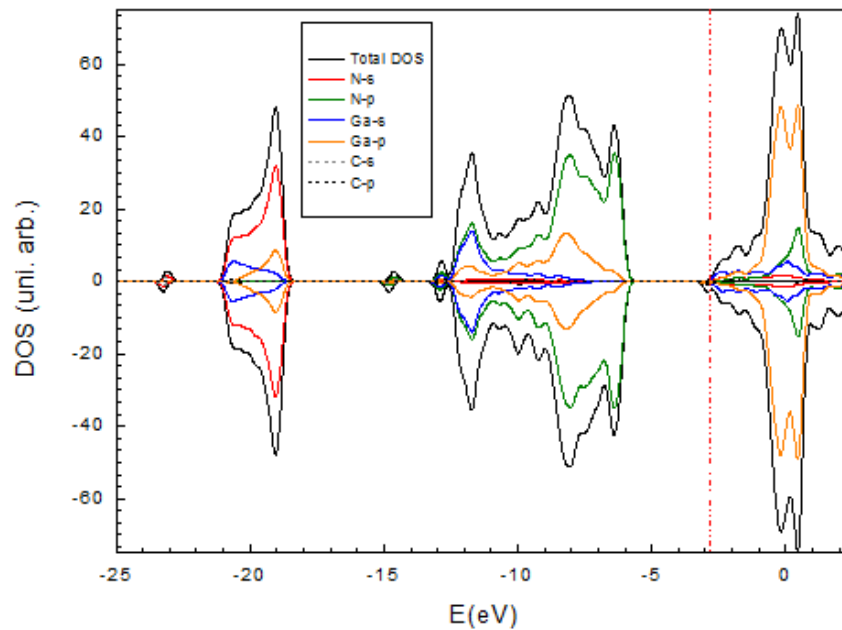


Figura 3.27: A densidade de estados para o C_{Ga} para os estados com *spin up* e *down*. O estado do elétron não ligante se desloca para o fundo da banda de condução.

A figura 3.28 mostra a estrutura de bandas *up* e *down*. O estado do elétron não ligado está posicionado no fundo da banda de condução na banda com *spin down*.

A diferença $|\Delta\rho = \rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow}|$ foi de 1/2, evidenciando o excesso de *spin* no sistema. A figura 3.29 mostra o excesso de *spin* na região do defeito. Podemos observar a delocalização dos estados do defeito.

3.2.7 Silício substituindo Nitrogênio - Si_N

Continuando a apresentação dos resultados para as impurezas substitucionais, consideramos agora os resultados para o caso de um átomo de silício substituindo um átomo de nitrogênio. O sistema possui 96 átomos na supercélula. Como o silício

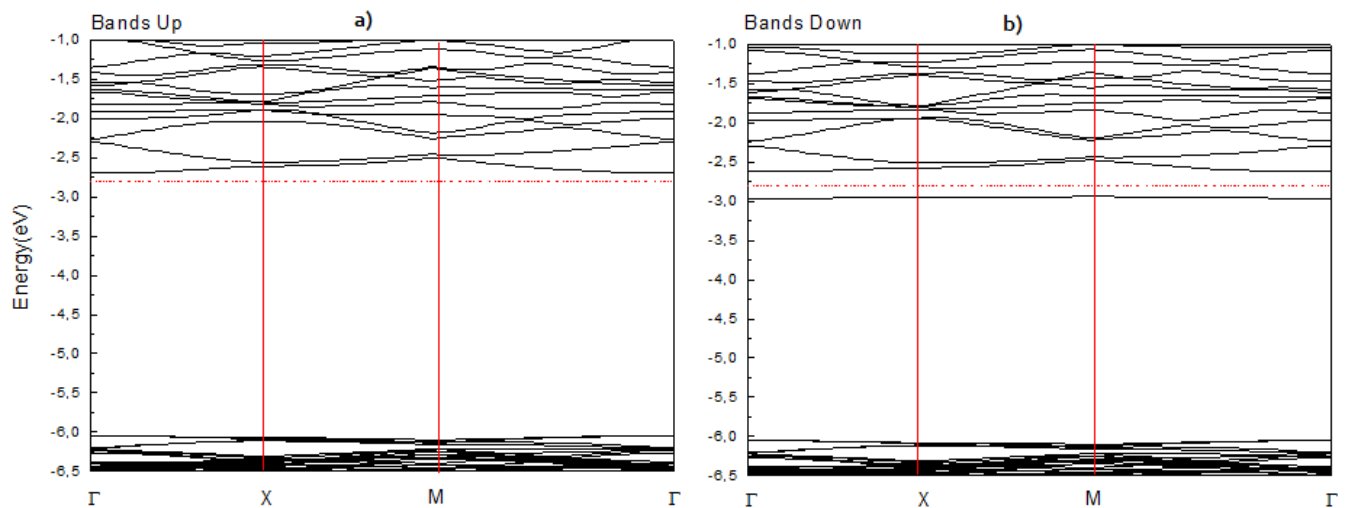


Figura 3.28: A estrutura de bandas para o C_{Ga} . O elétron, com ligação pedente, está localizado no fundo da banda de condução da banda com spin *down*.

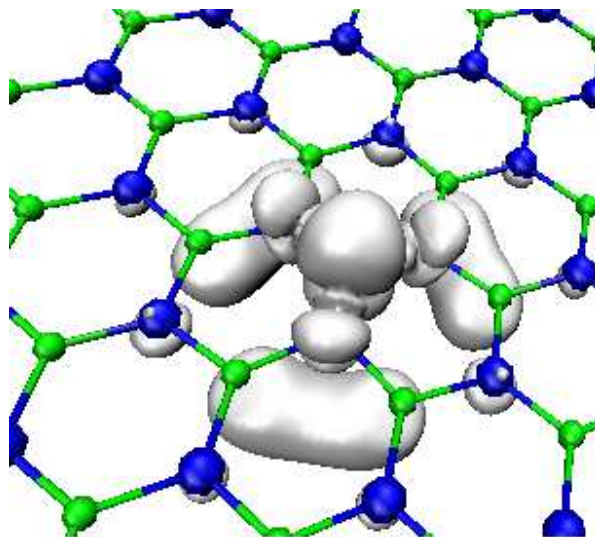


Figura 3.29: A imagem mostra o excesso de spin na região do defeito. Os estados são mais delocalizados que em todos os outros sistemas.

contém 4 elétrons de valência, o número de elétrons no material será igual ao do carbono substitucional ao nitrogênio. Com a remoção de um átomo de nitrogênio o sistema fica com um elétron a menos que o material perfeito.

A figura 3.30 mostra que o silício ligou-se com todos os átomos de gálio vizinhos, formando ligações Ga-Si. O comprimento destas ligações são iguais à 2,16 Å. O sistema sofreu deformações na simetria, mas na região do defeito o material fica com simetria C_3 . Todos os átomos do sistema permaneceram no plano XY .

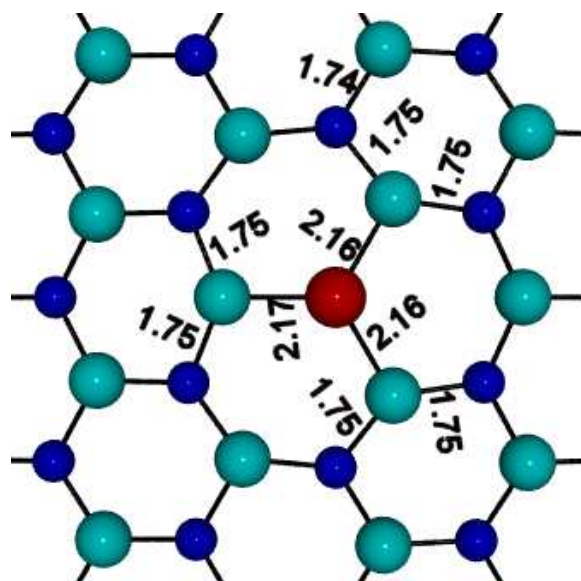


Figura 3.30: O silício no lugar do nitrogênio Si_N . O sistema com silício (em vermelho) sofreu uma pequena deformação ao redor do defeito. As ligações Si-Ga ficaram simétricas e o sistema permaneceu planar.

A energia de formação para esse sistema teve os seguintes resultados: para o caso de um ambiente rico em N a E_{form} assumiu o valor de 1,84 eV enquanto que para o ambiente rico em Ga, o seu valor resultou em -0,24 eV, mostrando que o ambiente rico em Ga parece ser mais favorável para o aparecimento deste defeito.

O gráfico para a densidade de estados, representado na figura 3.31, mostra quatro níveis de estados na região do *gap*. Três níveis de estados ocupados, dois com *spin up* e um com *spin down* e um nível de estado vazio com *spin down*.

A figura 3.32 mostra a estrutura de bandas desse sistema. A figura (3.32a) mostra a estrutura de bandas para *spin up* que possui 3 estados ocupados e a figura

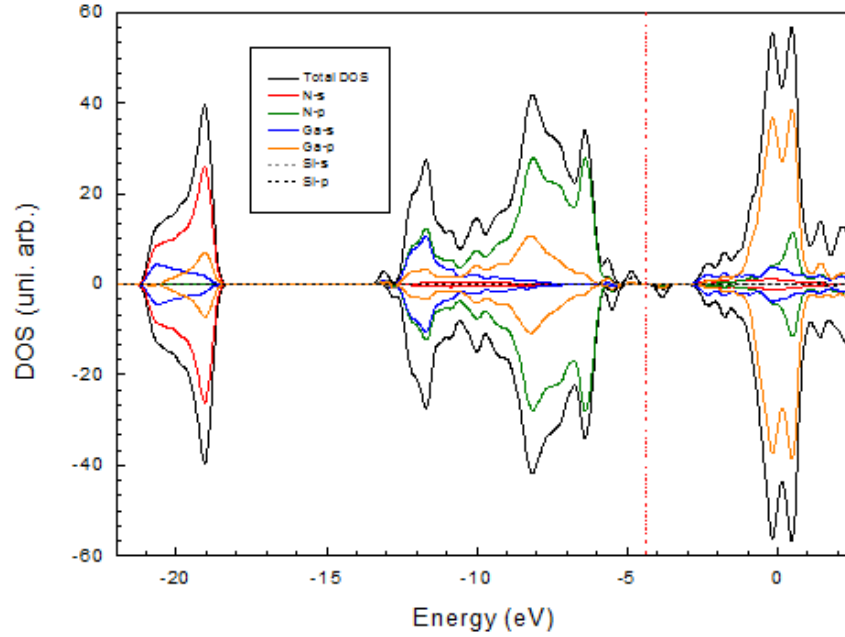


Figura 3.31: A densidade de estados para o Si_N . Aparecem 4 níveis de estados ocupados na região do *gap*.

(3.32b) mostra 2 estados ocupados e 1 vazio.

A figura 3.33 apresenta o excesso de densidade de carga localizada na região do defeito, $\Delta\rho = \rho \uparrow - \rho \downarrow$. Observamos que este estado tem caráter *p*, localizado principalmente no silício e uma parcela nos orbitais p_z dos nitrogênios vizinhos.

A diferença entre $|Spin(up) - Spin(Down)|$ foi de $1/2$. Usando a expressão $2S + 1$, onde S é o valor do *spin*, teremos um sistema com multiplicidade 2.

3.2.8 Silício substituindo Gálio - Si_{Ga}

Neste último caso temos um átomo de silício na estrutura substituindo um átomo de gálio ao centro da supercélula. O átomo de silício possui 4 elétrons e o de gálio 3, portanto o sistema fica com um elétron a mais.

A figura 3.34 mostra que o silício ligou-se com todos os átomos de nitrogênio fazendo ligações Si-N. O comprimento de ligação Si-N resultou igual à $1,83 \text{ \AA}$, com os átomos associados ao defeito permanecendo no plano *XY*.

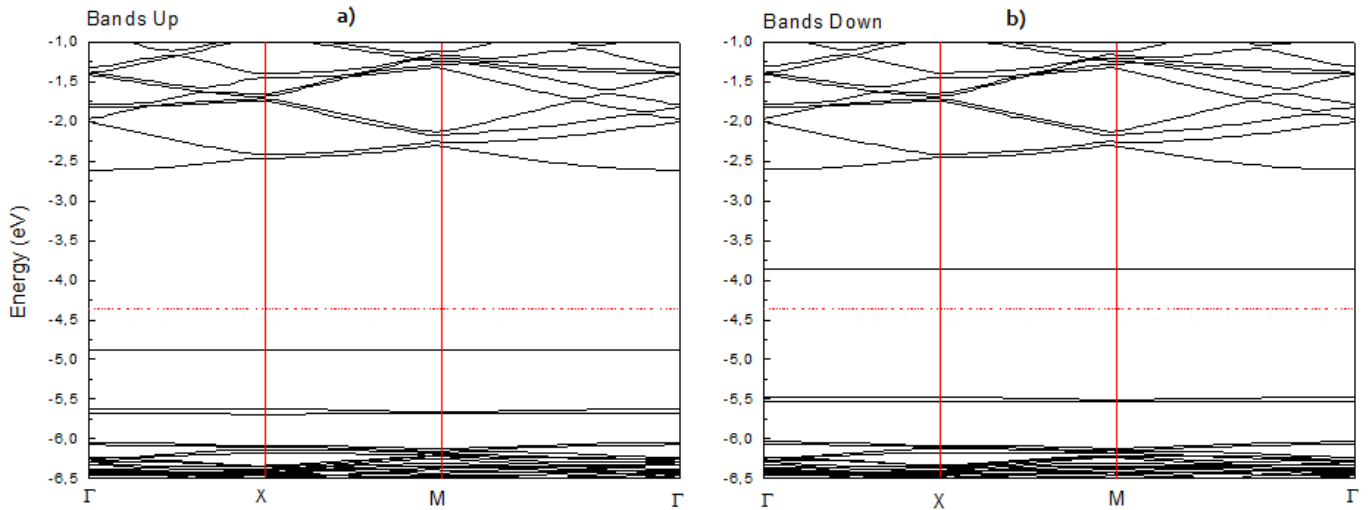


Figura 3.32: A estrutura de bandas para o Si_N . Na figura *a* temos a estrutura de bandas *up* e a figura *b* a estrutura de bandas *down*. Os gráficos mostram 5 estados ocupados na região do *gap*.

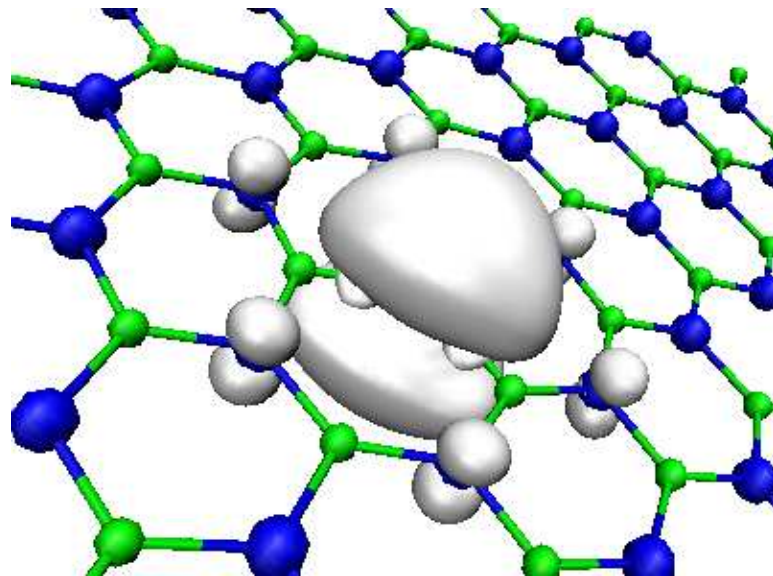


Figura 3.33: Sistema Si_N . O excesso de densidade de carga $\Delta\rho = \rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow}$ localizada na região do defeito. Os orbitais são de caráter *p*.

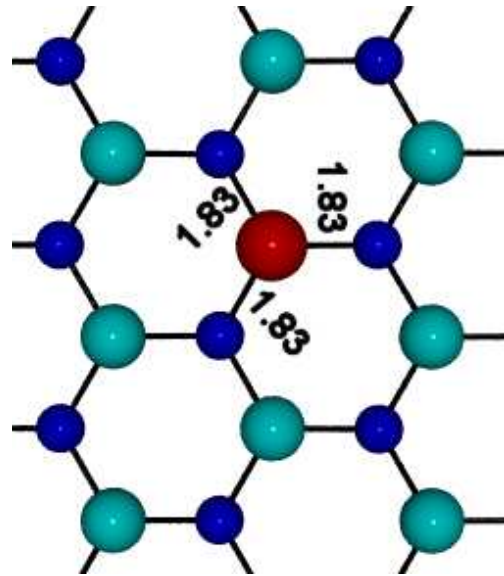


Figura 3.34: O silício substituindo gálio Si_{Ga} . O material com silício (em vermelho) sofreu poucas deformações em relação ao sistema perfeito. As ligações Si-N ficaram simétricas e o sistema permaneceu planar.

O gráfico para a densidade de estados está representado na figura 3.35. Na figura podemos ver o aparecimento de um estado na região do *gap*. Esse estado pertence ao elétron do átomo de silício que não participa das ligações químicas.

Para a energia de formação para esse sistema obtivemos os seguintes resultados: para o caso de um ambiente rico em N a E_{form} resultou sendo $-4,21 eV$ e, para o ambiente rico em Ga, resultou sendo $-2,13 eV$, portanto com o ambiente rico em Nitrogênio parecendo ser mais favorável para a formação deste defeito. Este foi o único sistema, entre todos os tipos de defeito, que apresentou uma energia de formação negativa para os dois ambientes. A formação deste sistema seria assim o mais favorável de todos.

A figura 3.36 mostra a estrutura de bandas desse material. A figura 3.36a mostra a estrutura de bandas *up*, onde aparece o estado ocupado.

A figura 3.37 apresenta a densidade de carga localizada na região do defeito, $\Delta\rho = \rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow}$. Vemos no Silício um orbital de caráter *s* e orbitais tipo *p* pertencente ao Nitrogênio.

A diferença entre $|Spin(up) - Spin(Down)|$ foi de $1/2$. Usando a expressão

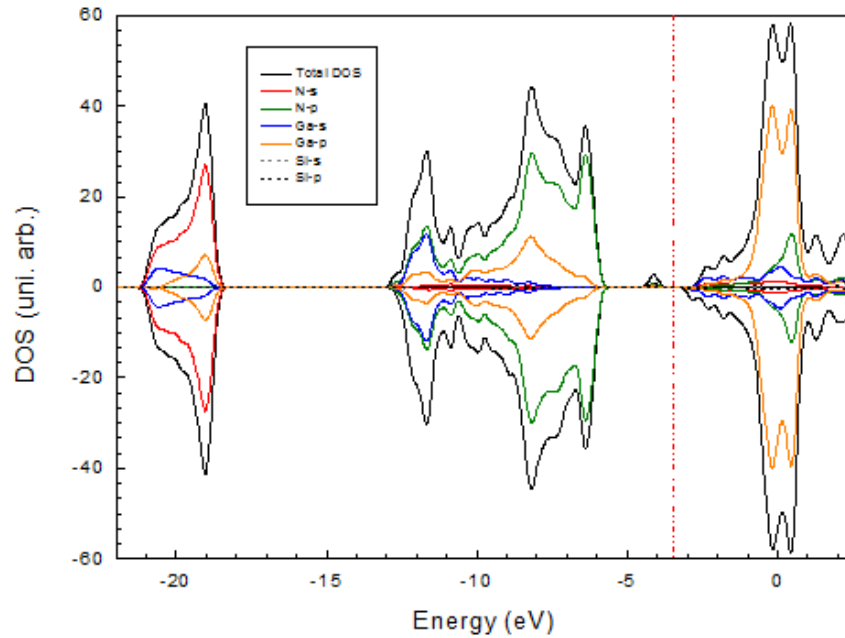


Figura 3.35: A densidade de estados para o Si_{Ga} . Surge um estado ocupado na região do *gap*. Este estado pertence ao elétron que não participa das ligações químicas.

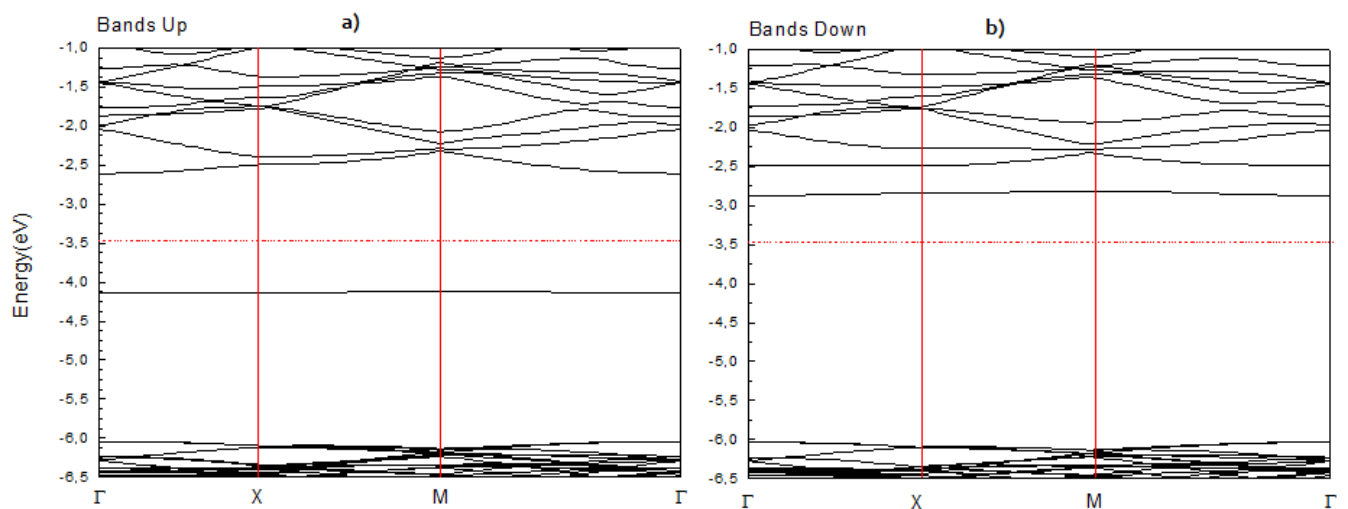


Figura 3.36: A estrutura de bandas para o Si_{Ga} . A figura *a* mostra a estrutura de bandas *up*, onde aparece o estado do elétron que pertence ao Silício. A figura *b* a estrutura de bandas *down*, não aparecem estados ocupados no meio do *gap*.

$2S + 1$, onde S é o valor do *spin*, teremos um sistema com multiplicidade 2.

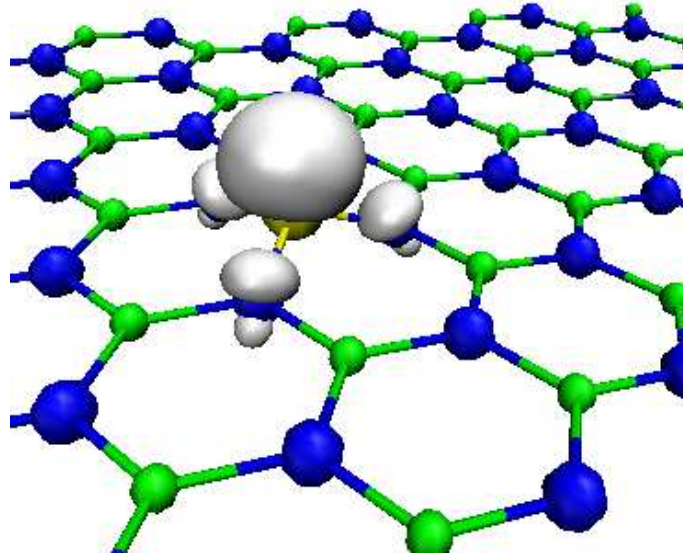


Figura 3.37: Sistema Si_{Ga} . A densidade de carga localizada $\Delta\rho = \rho \uparrow - \rho \downarrow$. A carga está localizada na região do defeito.

A tabela 3.2 mostra um resumo com os valores para a energia de formação para todos os defeitos estudados.

Tabela 3.2: Energia de formação em eV das monocamadas nitreto de gálio como defeitos, em ambientes rico em N e rico em Ga. A segunda e terceira colunas mostram a energia de formação em cada tipo de ambiente.

Defeito	rico em N	rico em Ga
V_{Ga}	7.38	9.46
V_N	5.04	2.96
N_{Ga}	9.70	5.54
Ga_N	5.67	9.83
C_{Ga}	3.20	5.28
C_N	4.09	2.01
Si_{Ga}	-4.21	-2.13
Si_N	1.84	-0.24

Capítulo 4

Conclusões

Neste trabalho analisamos das propriedades estruturais e eletrônicas de uma monocamada de GaN perfeita como com defeitos. Os defeitos considerados foram tais como os anti-sítios, as vacâncias e as impurezas substitucionais de carbono e de silício. Utilizamos a Teoria do Funcional da Densidade como a metodologia para o cálculo da estrutura eletrônica.

Estudamos uma monocamada hexagonal de GaN perfeita, constituída de 96 átomos e disposta no plano XY , com dimensões de 21,10 Å e 18,27 Å para a supercélula. O comprimento de ligação Ga-N resultou em torno de 1,76 Å, na folha perfeita bem como nas regiões distantes dos defeitos para os outros sistemas analisados. O hipotético material, quando perfeito, é um semicondutor de *gap* largo e direto com valor de 3,4 eV. Consideramos também a possibilidade de surgimento de defeitos na sintetização desse material.

Na vacância de gálio, os átomos de nitrogênio na região do defeito não se ligaram, resultando em 3 ligações pedentes. Apareceram portanto estados na região do *gap*. O spin total do sistema é 3/2 e são referentes a orbitais tipo sp^2 dos átomos de nitrogênio próximos á vacância. O defeito seria pois mais favorável de aparecer em um ambiente rico em nitrogênio.

Na vacância de nitrogênio apareceu somente uma ligação Ga-Ga e este foi o único sistema que, após a relaxação, não ficou totalmente no plano XY , sofrendo um pequeno deslocamento de 0,56 Å nos átomos de Ga que se ligaram na região do

defeito. O spin total neste caso resultou em $1/2$.

Para os anti-sítios os sistemas permaneceram planares, mas o sistema N_{Ga} apresentou uma quebra de simetria na região do defeito e o material não refez todas as ligações, resultando um átomo de Gálio com a ligação pendente. No Ga_N todos os átomos de gálio do defeito fizeram ligações com comprimento de $2,19 \text{ \AA}$, conservando o ângulo de 120 graus entre as ligações químicas. No caso do N_{Ga} o excesso de spin ficou em 1 e para o Ga_N não houve acúmulo de carga na região do defeito.

As impurezas substitucionais tiveram todas as ligações feitas e os átomos de carbono e silício ficaram em posições simétricas na estrutura, conservando a simetria C_3 na região do defeito. Todos estes defeitos apresentaram $1/2$ de spin total. O sistema C_{Ga} teve uma distribuição de carga mais delocalizada em relação a todos os outros sistemas estudados em decorrência disto a supercélula teve que ser aumentada de modo a incluir 120 átomos ao invés de 96 átomos como nos outros casos, para não haver interação do defeito entre as células.

As estruturas com as impurezas substitucionais apresentaram resultados de estabilidade estrutural melhores que todos os outros tipos de defeito analisados neste trabalho. O sistema Si_{Ga} foi o que apresentou a maior estabilidade. A vacância de nitrogênio se mostrou mais estável que a vacância de gálio em qualquer que seja o ambiente.

Percebemos que os defeitos modificam as propriedades eletrônicas da monocamada perfeita de GaN e que impor defeitos a este tipo de sistema pode ser uma alternativa para se conseguir uma propriedade de interesse para um determinado experimento ou para a construção de algum tipo de dispositivo eletrônico.

Referências Bibliográficas

- [1] S. Iijima, *Helical microtubules of graphitic carbon*, Nature 354, (1991), 56.
- [2] A. K. Geim e K. S. Novoselov, *The rise of graphene*, Nature Materials 6, (2007), 183.
- [3] *Carbon Nanotubes: Quantum Cylinders of Graphene*, editado por S. Saito e A. Zettl, Elsevier, Amsterdam, (2008).
- [4] H. W. Kroto et al, *C₆₀: Buckminsterfullerene*, Nature 318, (1985), 162.
- [5] J. W. Hill e R. H. Petrucci, *General Chemistry*, terceira edição, Prentice Hall, NJ (2002).
- [6] K. S. Novoselov et al, *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*, Science 306, (2004), 666.
- [7] K. S. Novoselov et al, *Two-dimensional atomic crystals*, Proc. Natl. Acad. Sci. 102, (2005), 10451.
- [8] J. Goldberger, et al, *Single-crystal gallium nitride nanotubes*, Nature 422, (2003), 599.
- [9] M. L. Colussi, R. J. Baierle e R. H. Miwa, *Stability and electronic properties of native defects and substitutional impurities in GaN nanotubes*, Journal of Applied Physics 104 (2008), 033712
- [10] M. L. Colussi, *Estudo Teórico da Estabilidade e Propriedades Eletrônicas de Defeitos em Nanotubos de GaN*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria, RS (2008)

- [11] S. Azevedo, J. R. Kaschny, C. M. C. de Castilho e F. B. Mota, *A theoretical investigation of defects in a boron nitride monolayer*, Nanotechnology 18, (2007), 495707
- [12] S. Azevedo, J. R. Kaschny, C. M. C. de Castilho e F. B. Mota, *Electronic structure of defects in a boron nitride monolayer*, The Eur. Phys. J. B 67, (2009), 507.
- [13] C. Jin, F. Lin, K. Suenaga e S. Iijima, *Fabrication of Freestanding Boron Nitride Single Layer and Its Defect Assignments*, Phys. Rev. Lett. 102, (2009), 195505.
- [14] M. Topsakal, E. Aktürk e S. Ciraci, *First-principles study of two- and one-dimensional honeycomb structures of boron nitride*, Phys. Rev. B 79, (2009), 115442.
- [15] M. Born e R. Oppenheimer, *Zur Quantentheorie der Moleküle*, Ann. Phys. 84, (1927), 457.
- [16] M. Born e K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattice*, Oxford University Press, New York (1956).
- [17] A. Szabo e N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry - Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications, Mineola, New York (1982).
- [18] L. H. Thomas, *The calculation of atomic fields*, Proc. Camb. Phil. Soc. 23, (1927), 542.
- [19] E. Fermi, *Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprietà dell'atomo*, Rend. Accad. Naz. Lincei 6, (1927), 602.
- [20] E. Fermi, Z. Physik 48, (1928), 73.
- [21] J. D. M. Vianna, A. Fazzio e S. Canuto *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*, Livraria da USP, São Paulo (2004).
- [22] P. Hohenberg e W. Khon, *Inhomogeneous Electron Gas*, Phys. Rev. 136, (1964) B864.

- [23] W. Khon e L. J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, Phys. Rev. 140, (1965), A1133.
- [24] U. von Barth e L. Hedin, *A local exchange-correlation potential for the spin polarized case*, J. Phys. C: Solid State Phys. 5 (1972), 162
- [25] J.P. Perdew e A. Zunger, *Self-Interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*, Phys. Rev. B 23, (1981), 5048.
- [26] D. M. Ceperley e B. J. Alder, *Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method*, Phys. Rev. Lett. 45 (1980), 566.
- [27] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis*, Can. J. Phys. 58 (1980), 1200.
- [28] J.P. Perdew e Y. Wang, *Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation*, Phys. Rev. B 33 (1986), 8800.
- [29] J.P. Perdew e Y. Wang, *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*, Phys. Rev. B 45 (1992), 13244.
- [30] J.P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simple*, Phys. Rev. Lett. 77 (1996), 3865.
- [31] R. M. Dreizler e E. K. U. Gross, *Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1990).
- [32] H. Eschrig e W. E. Pickett, *Density functional theory of magnetic systems revisited*, Solid State Commun. 118 (2001), 123.
- [33] K. Capelle e G. Vignale, *Nonuniqueness of the Potentials of Spin-Density-Functional Theory*, Phys. Rev. Lett. 86 (2001), 5546.
- [34] G. B. Bachelet, D. R. Hamann e , M. Schlüter, *Pseudopotentials that work: From H to Pu*, Phys. Rev B 26, (1982), 4199.

- [35] N. Troullier e J.L. Martins, *Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations*, Phys. Rev. B 43 (1991), 1993.
- [36] A. Zunger e M. L. Cohen, *First-principles nonlocal-pseudopotentials approach in the density-functional formalism: Development and application to atoms*, Phys. Rev. B 18, 1978, 5449.
- [37] L. Kleinman e D. M. Bylander, *Efficacious Form for Model Pseudopotentials*, Phys. Rev. Lett. 48, (1982), 1425.
- [38] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón e D. Sánchez-Portal, *The SIESTA method for 'ab initio' order-N Materials simulation*, J. of Phys: Condens. Matter 14, (2002), 2745.
- [39] J. Junquera, O. Paz, D. Sánchez-Portal e E. Artacho *Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations*, Phys. Rev. B 64 (2001), 235111-1.
- [40] O. F. Sankey e D. J. Niklesswsky, *Ab initio multicenter tight-binding model for molecular-dynamics simulations and other applications in covalent systems*, Phys. Rev. B 40, (1989), 3979.
- [41] R. P. Feynman, *Forces in Molecules*, Phys. Rev. 56, (1939), 340.
- [42] W. Martienssen e H. Warlimont (editores), *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data*, Berlin, (2005).
- [43] W-G. Jung , S.H. Jung , P. Kung e M. Razeghi, *Fabrication of GaN nanotubular material using MOCVD with an aluminium oxide membrane*, Nanotechnology 17, (2006), 54.
- [44] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures* 2nd ed Robert E. Krieger Publishing Company, Inc. (1963).
- [45] H. J. Monkhost e J. D. Pack, *Special points for Brillouin-zone integrations*, Phys. Rev. B 13, (1976), 5188.

Apêndice A

Sistema de Unidades Atômicas

Antes de iniciarmos a discussão a respeito do nosso problema, falaremos agora sobre a notação e unidades que serão usados neste capítulo, o sistema de unidades atômicas.

Para mostrar como conseguimos chegar nas unidades atômicas vamos considerar a equação A.1, de Schrödinger para o átomo de Hidrogênio, em unidades do Sistema Internacional de Unidades (SI).

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \Psi = E\Psi \quad (\text{A.1})$$

Onde \hbar é a constante de Planck dividida por 2π , m_e é a massa do elétron, e $-e$ é a carga no elétron. Fazendo uma mudança de variáveis de $x, y, z \rightarrow \lambda x', \lambda y', \lambda z'$ nós obtemos a equação A.2.

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m_e\lambda^2} \nabla'^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\lambda r'} \right) \Psi' = E\Psi' \quad (\text{A.2})$$

Podemos então fatorar as constantes dos operadores energia cinética e potencial escolhendo um λ , tal que

$$\frac{\hbar^2}{m_e\lambda^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\lambda} = E_a \quad (\text{A.3})$$

Onde temos que E_a é a chamada energia de *Hartree*. Resolvendo então a equação A.3, encontramos que

$$\lambda = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = a_0 \quad (\text{A.4})$$

Sendo λ definido como a_0 , o raio de Bohr, e a unidade atômica de comprimento é chamada de Bohr. E, finalmente,

$$E_a \left[\frac{-1}{2} \nabla'^2 - \frac{1}{r'} \right] \Psi' = E \Psi' \quad (\text{A.5})$$

Que nos leva a $\frac{E}{E_a}$, assim obtemos

$$\left(\frac{-1}{2} \nabla'^2 - \frac{1}{r'} \right) \Psi' = E' \Psi' \quad (\text{A.6})$$

Esta é a equação de Schrödinger em unidades atômicas.

Apêndice B

O código computacional Siesta

O código computacional SIESTA é totalmente autoconsistente baseado na DFT, e usa pseudopotenciais de norma conservada e uma base de orbitais atômicos numéricos flexíveis para calcular as autofunções do hamiltoniano, sendo esta aproximação denominada de Combinação Linear de Orbitais Atômicos. As simulações realizadas com o SIESTA são baseadas em três partes: geração dos orbitais que irão servir como base, construção das matrizes hamiltonianas de Kohn-Sham (KS) e de *overlap* e ainda a resolução do hamiltoniano através do procedimento de KS. No SIESTA as funções base são pseudo-orbitais atômicos, sendo estes orbitais de valência do estado fundamental do átomo neutro dentro da aproximação do pseudopotencial. Para construirmos as matrizes hamiltonianas e de *overlap* utilizamos a aproximação dos pseudopotenciais não locais, sendo que o hamiltoniano de Kohn-Sham é escrito da seguinte forma:

$$H_{KS} = T + \sum_{at} V_{at}^{local}(\vec{r}) + V_{at}^{nlocal}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}). \quad (\text{B.1})$$

A parte local do pseudopotencial é um operador de longo alcance que tem a forma $\frac{Z}{r}$ fora do raio de corte, sendo Z a carga do pseudoíon. Para calcularmos a parte local do pseudopotencial de maneira eficiente é necessário truncá-lo. A forma proposta no código SIESTA é dividir a carga eletrônica em uma soma de cargas dos átomos neutros e isolados $\rho_0(\vec{r})$ mais uma variação de carga $\delta\rho(\vec{r})$ que tem a informação da redistribuição de cargas devido às ligações químicas. A soma das cargas dos átomos neutros e isolados $\rho_0(\vec{r})$ é obtida através da ocupação dos orbitais de valência com

cargas apropriadas

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r}) + \delta\rho(\vec{r}) = \sum_{at} \rho(\vec{r} - \vec{R}_{at}) + \delta\rho(\vec{r}) \quad (\text{B.2})$$

Da mesma forma decompondo o potencial de Hartree, temos

$$V_H[\rho] = V_H[\rho_0 + \delta\rho] = V_H[\rho_0] + \delta V_H[\rho] \quad (\text{B.3})$$

A soma da parte local do pseudopotencial mais o potencial de Hartree gerado pela densidade de carga ρ_0 é definido como sendo o potencial do átomo neutro. Para manter a neutralidade de carga este potencial deve anular-se fora do raio de corte do orbital mais estendido. Desta maneira temos um potencial de curto alcance:

$$V_{at}^{neutro}(\vec{r} - \vec{R}_{at}) = V_{at}^{local}(\vec{r} - \vec{R}_{at}) + V_H[\rho] \quad (\text{B.4})$$

A parte não local do pseudopotencial de curto alcance depende do momento angular e é separado dentro do esquema proposto por Kleinman-Bylander [37]. Então, o hamiltoniano pode ser reescrito como:

$$H_{KS} = T + \sum_{at} V_{at}^{neutro}(\vec{r}) + \sum_{at} V_{at}^{local}(\vec{r}) + \delta V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (\text{B.5})$$

Os elementos de matriz dos dois primeiros termos envolvem somente integrais de dois centros que são facilmente calculados no espaço recíproco e tabeladas como uma função da distância interatômica. O terceiro termo é uma soma de pseudopotenciais blindados de curto alcance que são tabelados como função da distância dos átomos, sendo facilmente interpolada para alguns pontos do *grid* desejado. Os dois últimos termos requerem o cálculo da densidade eletrônica do *grid*.

Para fazer isto primeiramente encontramos a base de orbitais atômicos associados aos pontos do *grid* através da interpolação de tabelas numéricas. A densidade eletrônica é dada por:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\mu\nu} \rho_{\mu\nu} \phi_{\mu}(\vec{r}) \phi_{\nu}(\vec{r}) \quad (\text{B.6})$$

onde μ e ν percorrem toda a base de orbitais atômicos ϕ_μ , ϕ_ν e $\rho_{\mu\nu}$ é um elemento da matriz densidade de um elétron. Na descrição dos elétrons do caroço, o pseudopotencial adotado é o pseudopotencial de Troullier-Martins [35], sendo que na descrição dos elétrons de valência utiliza-se uma combinação linear de pseudo-orbitais atômicos. Neste caso o problema é encontrar a energia total de Kohn-Sham que tem a seguinte forma:

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | \hat{H}_{KS} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (\text{B.7})$$

onde Ψ é a função de onda total do sistema, $\langle \Psi | \hat{H}_{KS} | \Psi \rangle$ é a matriz hamiltoniana e $\langle \Psi | \Psi \rangle$ a matriz de *overlap*.

Construídas as matrizes hamiltonianas e de *overlap* utiliza-se a técnica de diagonalização, obtendo as energias dos autoestados e os correspondentes autovalores do hamiltoniano. Estes orbitais são usados para a obtenção de uma nova densidade sendo que o processo de obtenção de novas matrizes hamiltonianas e de *overlap* é autoconsistente. Este processo somente irá finalizar quando as densidades de entrada e saída convergirem dentro de um critério, chamado critério de convergência. Portanto, as propriedades do sistema são obtidas através da solução autoconsistente das equações de Kohn-Sham.

Apêndice C

Energia de Formação

Para a determinação da estabilidade de defeitos, em relação a um material perfeito, calculamos a energia de formação deste. A energia de formação depende das condições ambientes, ou seja, das concentrações dos materiais envolvidos, da temperatura, pressão, e.t.c. Nos sistemas investigados neste trabalho, não consideramos a dependência implícita da temperatura e da pressão no potencial químico [11].

Existe a possibilidade de que em um processo de crescimento da monocamada de GaN possa ocorrer em condições onde o sistema será rico em gálio, ou seja, o sistema possui mais átomos de gálio do que nitrogênio, ou rico em nitrogênio, neste caso mais átomos de nitrogênio do que de gálio. Contudo, a condição de equilíbrio termodinâmico deve ser respeitada e será dada por:

$$\mu_{Ga} + \mu_N = \mu_{h-GaN} \quad (C.1)$$

onde μ_{h-GaN} é o potencial químico para o par GaN da monocamada perfeita. Desta forma, temos dois processo limites para formação do h-GaN, sendo a primeira condição de crescimento rico em gálio, onde o potencial químico do gálio é o potencial químico do gálio cristalino,

$$\mu_{Ga} = \mu_{Ga}^{cristal} \quad (C.2)$$

sendo o potencial químico do nitrogênio dado por:

$$\mu_N = \mu_{h-GaN} - \mu_{Ga}^{cristal} \quad (C.3)$$

Na segunda condição o crescimento é rico em nitrogênio e o seu potencial químico é o potencial químico da molécula N_2 ,

$$\mu_N = \mu_N^{N_2} \quad (\text{C.4})$$

e o potencial químico do gálio é obtido por:

$$\mu_{Ga} = \mu_{h-GaN} - \mu_N^{N_2} \quad (\text{C.5})$$

Considerando as condições de crescimento rico em Ga ou rico em N, podemos simular os ambientes mais favoráveis onde as vacâncias poderão ser formadas.

O primeiro defeito a ser considerado será a vacância de gálio. A equação da energia de formação para este sistema, será:

$$E_{form}[V_{Ga}] = E_t[h - GaN + V_{Ga}] - E_t[h - GaN] + \mu_{Ga} \quad (\text{C.6})$$

onde E_{form} é a energia de formação, $E_t[h - GaN + V_{Ga}]$ e $E_t[h - GaN]$ são as energias totais do sistema com e sem defeito. Temos que μ é o potencial químico dos átomos envolvidos no defeito. Os potenciais químicos μ_{Ga} e μ_N são calculados como a energia total por átomo da fase cristalina do gálio e da molécula de N_2 , o potencial químico do carbono μ_C será dado pelo cálculo eletrônico do grafeno e, o no caso do silício utilizamos o potencial químico μ_{Si} dado pelo cálculo da energia do átomo isolado.

$$E_{form}[V_N] = E_t[h - GaN + V_N] - E_t[h - GaN] + \mu_N \quad (\text{C.7})$$

Para calcularmos a energia de formação E_{form} para os anti-sítios, X_Y sendo X o átomo no sítio do átomo Y , foi utilizada a seguinte expressão:

$$E_{form}[X_Y] = E_t[h - GaN + X_Y] - E_t[h - GaN] - \mu_X + \mu_Y \quad (\text{C.8})$$

A energia de formação para as impurezas substitucionais utiliza a mesma expressão para o cálculo dos anti-sítios. Mas, neste caso o átomo X será a impureza, de uma espécie química diferente das que estão no sistema originalmente, que substituirá o átomo Y .

Apêndice D

A Teoria do Funcional-Densidade com polarização de spin

Nas seções anteriores foi usada a densidade eletrônica total, $\rho(\vec{r})$. Para sistemas magnéticos esta densidade total pode também ser calculada e, como demonstrado pelo primeiro teorema de Hohenberg-Kohn, existe um funcional de $\rho(\vec{r})$ que dá o momento magnético do sistema. Infelizmente, a forma deste funcional é desconhecida. Nesta teoria, conhecemos a teoria do funcional densidade com spin (SDFT) [31], a densidade total pode ser escrita em função de duas então chamadas densidade de spins:

$$\rho(\vec{r}) = \rho \uparrow + \rho \downarrow \quad (\text{D.1})$$

Assumindo que os teoremas de Hohenberg e Kohn continuam válidos, podemos escrever:

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = O[\rho \uparrow, \rho \downarrow] \quad (\text{D.2})$$

$$\langle \Psi | \hat{E}_{V_{ext}} | \Psi \rangle = E_{V_{ext}}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] \quad (\text{D.3})$$

Ou seja, as propriedades dos observáveis é um funcional da densidade de spins. E a densidade de spin do estado fundamental pode ser obtida pela minimização da energia funcional $E_{V_{ext}}[\rho \uparrow, \rho \downarrow]$ do estado fundamental. Para este caso o primeiro teorema não é provado ser verdadeiro [32, 33], e contraria o teorema original de Hohenberg e Kohn. Mas, assumindo o teorema ser verdadeiro, a correspondência

teórica descreve os sistemas quase que totalmente como na DFT sem o termo de spin. Mesmo com a falta de prova teórica sistemas magnéticos são normalmente tratados com a Teoria do Funcional-Densidade com Polarização de Spin (SDFT). Incluímos em nossos sistemas a polarização de spin.