Universidade de São Paulo

Instituto de Física

**Propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas dos
materiais semicondutores HgI_2 e ZnI_2 e de defeitos
em HgI_2**

Frederico Ayres de Oliveira Neto

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Lucy Vitória Credidio Assali

Tese de doutorado apresentada ao
Instituto de Física da Universidade
de São Paulo para a obtenção do
título de Doutor em Ciências.

Comissão examinadora:

Prof^a. Dr^a. Lucy Vitória Credidio Assali (IF-USP - orientadora)

Prof. Dr. Valdir Bindilatti (IF-USP)

Prof. Dr. Klaus Werner Capelle (IFSC-USP)

Prof. Dr. Ivan Costa da Cunha Lima (UERJ)

Prof. Dr. Ronei Miotto (UnB)

São Paulo - 2005

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Oliveira Neto, Frederico Ayres de

Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Ópticas dos
Materiais Semicondutores HgI_2 e ZnI_2 e de defeitos em HgI_2 .

(Doutoramento) - Universidade de São Paulo
Orientadora: Profa. Dra. Lucy Vitória Credidio Assali

Instituto de Física - Departamento de Física dos
Materiais e Mecânica
Área de Concentração: Física

Unitermos:

- 1
 - 2
 - 3
 - 4
1. Física da Matéria Condensada;
 2. Física do Estado Sólido;
 3. Propriedades dos Sólidos.

USP/IF/SBI-049/2005

Às luzes da minha vida:
Eide, Felipe e Melissa

**Os pescadores sabem que o mar
é perigoso e a tormenta, terrível.
Mas este conhecimento não os
impede de fazer-se ao mar.**

Van Gogh

**Posso não concordar com nenhuma das vossas palavras, mas
defenderei até a morte o vosso direito de enunciá-las.**

Voltaire

“Se não houver frutos,
Valeu a beleza das flores.
Se não houver flores,
Valeu a sombra das folhas.
Se não houver folhas,
Valeu a intenção da semente.

Henfil

AGRADECIMENTOS

Sou extremamente grato à minha orientadora, Prof^a. Dr^a Lucy Vitória Credidio Assali, que mostrou profissionalismo e dedicação nesse projeto, permitindo o meu amadurecimento científico, sem desprezar a amizade, o que torna o ambiente de trabalho agradável. As nossas discussões foram de extrema importância para o meu desenvolvimento. Sem dúvidas, eu aprendi muito, inclusive a necessidade da organização.

Também gostaria de expressar o meu agradecimento à Prof^a. Dr^a Wanda Valle Marcondes Machado, que colaborou intensamente nesse trabalho e, no *sprint* final, foi de uma dedicação imensa.

Agradeço ao Prof. Dr. João Francisco Justo Filho, que também me auxiliou muito e a quem agradeço por alguns toques que deram resultados muito interessantes.

Vários foram os colegas que participaram desse meu processo e, a eles, eu agradeço muito. Sinto não poder citar a todos. No entanto, têm alguns que não posso deixar de citar. Um deles é o colega de grupo, o *hermano* Rolando Larico Mamani, a quem devo muito. Tivemos boas discussões e, de fato, aprendi muito com ele. Agradeço também aos colegas Marcelo Marques e Joelson Cott Garcia pelas generosas discussões sobre os métodos de cálculo. Agradeço, muito mesmo, ao casal Eudes e Thaciana, que participaram de todo o processo.

Agradeço à Profa. Dra. Ana Regina Blak, pelo incentivo e pela sua ajuda durante todos esses anos. Ao Prof. Dr. Klaus Werner Capelle pela disponibilidade e pelo auxílio em vários temas envolvidos nesse trabalho.

Também agradeço à Sandra Regina Rodrigues Ribeiro, Marisa Fernandes da Silva, Rosana Batista Gimenes Biz e Marcos de Oliveira Neves, pelo suporte na área administrativa.

Sou grato aos professores Flávio Telles de Carvalho, Anderson Rodrigues Lima Caires, Raul Assis, Alexandre Porto e Richard de Sousa, da UNEMAT de Barra do Bugres, MT, pela paciência e pelos incentivos.

Alguns amigos me influenciaram decisivamente em todo esse processo e, às vezes, eles nem imaginam que foi tanto assim. Devo deixar o meu eterno agradecimento ao casal Eduardo Rissi e Neli Ortega, que fazem parte da minha história e que foram de fundamental importância.

A família, para mim, é a base. Dessa forma, fica o meu agradecimento a todos eles. Não preciso citá-los para que saibam o quanto sou grato a cada um. Em especial, agradeço à minha mãe, Regina, e à minha avó, que foram tão compreensivas e pacientes pelas minhas faltas. Agradeço também ao vô Dico, com quem aprendi muito, e, embora não estando mais entre nós, seus ensinamentos continuam. Ao meu pai, Paulo, que sempre me incentivou para que progredisse sempre. Sou grato, também à minha irmã Carolina e ao meu cunhado Leonardo, que pacientemente me *aturaram* na fase final deste trabalho.

Agora, eu agradeço muito à minha esposa, Eide, e aos meus filhos, Felipe e Melissa, que me deram tanta sustentação e amor durante todos esses anos. Sem dúvidas, se não fossem eles eu não seria o que sou hoje. Eles são a minha vida e a eles eu devo tudo o que conquistei.

Agradeço ao Laboratório de Computação Científica e Avançada da USP, pelo

suporte computacional para os cálculos realizados.

Agradeço ao Departamento de Física dos Materiais e Mecânica do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, que forneceu a infra-estrutura necessária para a execução deste projeto.

Agradeço à FAPESP, pelo suporte financeiro.

Agradeço a Deus por tudo.

Índice

Resumo	i
Abstract	iii
1 Introdução	1
2 Método Teórico	9
3 Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Ópticas do α-HgI₂	19
3.1 Introdução	19
3.2 Propriedades Estruturais	20
3.3 Constantes Elásticas	32
3.4 Propriedades Eletrônicas	43
3.5 Interações entre os planos de iodo adjacentes	57
3.6 Massas Efetivas	64
3.7 Propriedades Ópticas do HgI ₂	67
4 Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Ópticas do ZnI₂	73
4.1 Propriedades Estruturais	74

4.2	Constantes Elásticas do ZnI_2	76
4.3	Propriedades Eletrônicas	78
4.4	Interações entre os planos de iodo adjacentes.	83
4.5	Massas Efetivas	85
4.6	Propriedades Ópticas do ZnI_2	86
5	Defeitos em HgI_2	89
5.1	Introdução	89
5.2	Resultados	92
5.2.1	Energia de Formação das vacâncias de Hg e I	93
5.2.2	Estrutura Eletrônica da Vacância de Hg	99
5.2.3	Estrutura Eletrônica da Vacância de I	103
5.2.4	Propriedades Ópticas das Vacâncias	111
6	Conclusões	115
A	Teoria do Funcional da Densidade	121
A.1	O átomo de Thomas-Fermi	121
A.2	A moderna DFT	123
A.2.1	O teorema de Hohenberg e Kohn	124
B	Propriedades ópticas	141
B.1	Propriedades ópticas de semicondutores	142
B.1.1	Eletrodinâmica macroscópica	142
B.2	Relações de Kramers-Kronig (KKRs)	145

B.3	Teoria microscópica da função dielétrica	148
C	Propriedades elásticas de cristais	155
C.1	Bases teóricas para obtenção das constantes elásticas	155
C.2	Deformações em estruturas cúbicas	162
C.2.1	Metodologia implementada no WIEN2k	162
C.3	Metodologia geral: constantes elásticas	165
C.3.1	Deformações de uma estrutura cúbica	167
C.3.2	Deformações das redes hexagonal e tetragonal	171

Resumo

O iodeto de mercúrio em sua fase vermelha, α -HgI₂, é um material semicondutor que desperta grande interesse tecnológico devido à sua potencial aplicação como detector, a temperatura ambiente, de raios- γ e X. Sua imediata aplicação como detector de radiação, no entanto, ainda sofre algumas restrições devido às dificuldades de controle sobre a concentração de defeitos pontuais e extensos, durante sua síntese, e sua fácil degradação quando exposto ao ambiente. A presença destes defeitos gera uma redução na mobilidade de portadores de carga, diminuindo a eficiência de detecção.

Neste trabalho, realizamos uma investigação teórica das propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas do α -HgI₂ e do ZnI₂, cuja estrutura cristalina é análoga à do α -HgI₂. Estudamos, também, o comportamento de tais propriedades do material contendo vacâncias de Hg e de I para entendermos o papel desempenhado por estes defeitos nas propriedades do material. Na análise dos resultados, sempre que possível, são apresentadas comparações com outros resultados teóricos e com dados experimentais.

Nossos cálculos foram efetuados dentro do formalismo do funcional da densidade em combinação com duas diferentes aproximações para o termo de exchange e correlação. Utilizamos o método *Augmented Plane Wave plus local orbitals* (APW+lo), que é um método de primeiros princípios e inclui todos os elétrons do sistema (*all electron*). Adicionalmente, foram utilizados esquemas que incluem efeitos relativísticos e polarização de spin. O estudo dos defeitos foi simulado através do esquema da supercélula.

Abstract

Mercuric iodide (α -HgI₂) in its red tetragonal crystalline phase is a semiconducting material of great technological interest due to the potential applications as a detector for γ - and X-ray spectroscopy to be operated at room temperatures. However, a number of problems, such as mechanical stability and control over defect concentrations during crystal growth, still precludes its widespread application. One of the consequences is that those defects reduce considerably the carrier mobility, which is essential for a proper operation of an detector. To understand the role played by them is a fundamental issue.

Here, we performed a theoretical investigation on the structural, electronic and optical properties of α -HgI₂ and of ZnI₂, whose crystalline structure is the same as HgI₂. Additionally, we investigate intrinsic defects in mercuric iodide using the supercell approach. Several structural and optical properties were compared to available data.

The calculations were performed using the *ab initio* all electron spin-polarized Augmented Plane Waves plus local orbitals (APW+lo) methodology. Within such methodology, the exchange-correlation potential was described by the density functional theory in two different approximations. Additionally, we used the spin-polarized and the relativistic scheme.

Capítulo 1

Introdução

Inúmeras são as aplicações de materiais detectores de radiação, sejam eles sólidos ou gasosos. As aplicações desses materiais abrangem a utilização em medicina, em pesquisas científicas, em indústrias, em irradiadores e como isolantes em usinas nucleares. Para medidas de elétrons de altas energias ou raios γ , detectores sólidos possuem dimensões bem menores que os equivalentes gasosos, devido à densidade superior dos sólidos. A evolução tecnológica nas áreas mencionadas torna necessário o estudo desses materiais, seja do ponto de vista teórico, seja experimental.

O uso de materiais semicondutores como detectores de radiação pode resultar em um número de portadores de carga muito maior para uma dada radiação incidente do que é possível com qualquer outro tipo de detector, para determinadas aplicações, aumentando a resolução de energia. Os portadores básicos são pares elétrons-buracos ($e^- - h$) criados ao longo do caminho da radiação (radiação primária ou partículas secundárias) no detector. O par ($e^- - h$) é análogo ao par de íons gerados nos detectores gasosos. A movimentação dos pares ($e^- - h$) em direção às placas ocorre devido à aplicação de um campo elétrico e sua detecção é possível graças ao sinal

elétrico resultante do contato das cargas com as placas. Dispositivos que empregam semicondutores como o meio detector básico têm sido usados desde a década de 1960 e eram chamados contadores cristalinos (*crystal counters*). Hoje, são denominados detectores de diodo semicondutor (*semiconductor diode detectors*) ou detectores de estado-sólido. Além da superior resolução de energia, esses detectores são compactos, permitem menor intervalo de tempo entre as medidas e possuem uma dimensão adequada, principalmente para a utilização em medicina.

A grande maioria dos detectores de radiação baseados em materiais semicondutores utilizam cristais de Silício ou de Germânio [1]. Isto é devido ao fato destes semicondutores possuírem excelentes propriedades de transporte de cargas após incidência de radiação. Estas características permitem a utilização de cristais de grandes dimensões sem que exista perda excessiva de portadores de carga por armadilhamento e recombinação. Detectores com dimensões adequadas podem ser manufaturados de maneira que a maioria dos pares ($e^- - h$) criada pela radiação incidente seja coletada, originando os sinais básicos. No entanto, detectores de Si, cuja energia do *gap* é $E_g \approx 1,1$ eV, e de Ge ($E_g \approx 0,7$ eV) devem operar a baixas temperaturas para reduzir as correntes de fundo geradas termicamente. Com isso, gera-se um problema a mais, uma vez que parte da radiação é *perdida* ao ser absorvida pelo aparato utilizado para resfriamento do cristal detector. Assim, em princípio, um semicondutor ideal para operar como detector de radiação, a temperatura ambiente, deve ter um *gap* largo ($E_g > 1,5$ eV), mesmo que esta característica acarrete uma menor eficiência na produção de pares ($e^- - h$). Além disso, tanto Ge quanto Si tendem a ser do tipo *p*, devido às condições de crescimento. Dessa forma, impurezas doadoras devem ser

adicionadas a esses materiais para compensação de cargas, para o melhor desempenho como detectores, resultando numa junção $p - n$.

Como a probabilidade de absorção fotoelétrica possui um comportamento descrito pela equação

$$\tau \propto \frac{Z^n}{E^{3,5}} \quad (1.1)$$

onde τ é a probabilidade de absorção, n é um número entre 4 e 5 e E é a energia do fóton incidente, então materiais contendo elementos mais pesados seriam mais úteis em espectroscopia de raios- γ . Neste sentido, detectores de Ge ($Z=32$) são mais eficientes que os de Si ($Z=14$). Recentemente, dois outros semicondutores compostos, o CdTe ($Z_{\text{Te}} = 52$, $Z_{\text{Cd}} = 48$) e o HgI₂ ($Z_{\text{Hg}} = 80$, $Z_{\text{I}} = 53$), têm sido utilizados como detectores de radiação para operar a temperatura ambiente. Detectores de CdTe e HgI₂ apresentam probabilidade de absorção fotoelétrica, por unidade de comprimento, da ordem de 5 e 50 vezes a do Ge, respectivamente. Propriedades destes materiais semicondutores estão apresentadas na tabela I.1.

Tabela I.1: Principais características dos materiais semicondutores utilizados como detectores de radiação [1]. E_i é a energia de ionização por par ($e^- - h$). As energias estão dadas em unidades de eV e a densidade em g/cm^3 .

Material	Z	Densidade (g/cm^3)	E_g (eV)	E_i (eV)
Si (300K)	14	2,33	1,12	3,61
Si (77K)			1,16	3,76
Ge (77K)	32	5,33	0,72	2,98
CdTe (300K)	48/52	6,06	1,52	4,43
HgI ₂ (0K)	80/53	6,4	2,37	4,3

Os materiais CdTe e HgI₂, que são adequados para operação a temperatura ambiente, tendem a possuir baixa mobilidade de portadores, principalmente de buracos, se comparados com o Si e o Ge, devido à maior probabilidade dos processos de recombinação e armadilhamento, tornando difícil se obter uma coleta completa em dispositivos com dimensão acima de um milímetro. Entretanto, os grandes valores de Z dos elementos que compõem estes materiais, permitem o uso de detectores com dimensões muito menores que os de Si e Ge para eficiência de detecção equivalente, permitindo que se evite o transporte de cargas por longas distâncias.

O cristal de iodeto de mercúrio é um material semiconductor que em sua fase vermelha (α -HgI₂), estável até a temperatura de 127°C, se cristaliza em uma rede tetragonal com uma base de seis átomos, sendo dois de Hg e quatro de I e é um material composto de camadas (*layered material*). A 127°C ocorre a transição da fase vermelha para a fase amarela (β -HgI₂), ortorrômbica, estável até o ponto de fusão (259°C) [2]. A estrutura cristalina do α -HgI₂ está apresentada na secção 3.2 do capítulo 3.

Dentre as propriedades do iodeto de mercúrio se destacam: uma alta resistividade ($\sim 10^{13} \Omega\text{cm}$), responsável pela baixa corrente de fundo durante o processo de detecção; números atômicos relativamente grandes ($Z_{\text{Hg}} = 80$ e $Z_{\text{I}} = 53$), que permitem um alto *stopping-power*; uma alta foto-sensibilidade, de tal forma que o número de pares ($e^- - h$) formados é proporcional à energia dos fótons incidentes [3, 4]. O largo valor do *gap* do HgI₂ ($E_g \simeq 2,37 \text{ eV}$ a 0 K) permite sua operação a temperatura ambiente com uma corrente de fundo, gerada termicamente, muito baixa. Por causa da sua grande secção de choque fotoelétrica, a probabilidade de interação de raios- γ

de baixas energias com o material é bastante superior a dos detectores de Silício e Germânio. Nesse sentido, o HgI_2 também é um detector de fótons mais eficiente do que o CdTe . Além disso, não há necessidade de dopagem do HgI_2 para compensação das cargas, como nos casos do Si e do Ge, uma vez que, para o HgI_2 , a energia dos fótons incidentes é proporcional ao número de pares ($e^- - h$) criados pela radiação. Junções são necessárias para materiais que possuem baixa resistividade e alta geração de cargas por temperatura, o que não é o caso do HgI_2 .

Um dos problemas que impedem seu uso imediato é a baixa mobilidade dos buracos que interfere na coleta de cargas para dimensões acima de 1mm [1]. Determinações das massas efetivas de elétrons e buracos do HgI_2 servem para melhor entender a mobilidade de seus portadores [2,3,5-8].

O acúmulo de cargas armadilhadas pode levar a efeitos de polarização que distorcem o campo elétrico e diminuem a eficiência na coleta de cargas. Além disso, o fato do cristal HgI_2 ser constituído por camadas o torna bastante suscetível à presença de defeitos e impurezas, o que pode diminuir ainda mais a mobilidade das cargas. Como consequência direta da sua estrutura em camadas, o material necessita estar encapsulado para evitar deterioração da sua superfície quando exposto ao ambiente.

Cristais de HgI_2 com espessuras menores que 1mm podem apresentar espectros de boa qualidade e têm sido aplicados com sucesso em medidas de raios X e γ de baixas energias. Para boa eficiência de detecção, para raios γ de energias mais altas, são necessários detectores mais espessos. Nesse caso, a resolução de energia é praticamente limitada pela baixa mobilidade dos buracos. No entanto, tecnologias

mais recentes de crescimento e purificação do cristal HgI_2 , permitem a construção de amostras que chegam a dimensões de até 25 mm de largura (eixo a) e 3 mm de espessura (eixo c), o que é uma evolução considerável tendo em vista as dificuldades de sua fabricação [4]. O controle sobre a concentração de defeitos, durante sua síntese, é fundamental, uma vez que são necessários cristais que contenham o mínimo de defeitos para um melhor desempenho. A maioria dos cristais são impuros, não estequiométricos e possuem deformações plásticas [4,9-11], o que pode diminuir consideravelmente o desempenho do detector. Além disso, as várias fases do HgI_2 podem ser formadas em conjunto, o que pode provocar a criação de defeitos intrínsecos e discordâncias, que podem atuar no armadilhamento de portadores de carga [12].

Além dos problemas encontrados para a imediata utilização do HgI_2 como detector de radiação, relacionados com defeitos e impurezas, há uma outra questão relacionada com a interação entre os planos dos átomos de iodo. A maioria das publicações sobre o HgI_2 mencionam que as ligações entre os planos de iodo são do tipo van der Waals. No entanto, não há um estudo rigoroso sobre essa questão na literatura. Nesse sentido, um estudo teórico de primeiros princípios seria bem vindo, pois além de proporcionar a determinação da estrutura de bandas, entendendo a anisotropia do HgI_2 , permite a determinação das massas efetivas dos portadores de carga. As investigações sobre as propriedades eletrônicas e ópticas do cristal e sua resposta a estímulos externos, tais como pressão, proporcionam a determinação de suas constantes elásticas e o entendimento do tipo de interação que existe entre as camadas de sua estrutura configuracional.

O cristal semicondutor de $\alpha\text{-HgI}_2$ possui propriedades muito interessantes do ponto

de vista da pesquisa fundamental. São poucos os materiais que possuem estrutura semelhante à do HgI_2 . O cristal iodeto de zinco (ZnI_2) é um desses materiais. Ele é um semicondutor de *gap* direto e apresenta uma estrutura análoga à do HgI_2 [13-15]. Um dos objetivos do estudo das propriedades do ZnI_2 é verificar a possibilidade de associar seu *gap* largo ($E_g = 4,75$ eV a 0 K) ao alto número atômico dos elementos que compõem o HgI_2 para formar a liga $\text{Hg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{I}_2$. A proposta é que, assim como no material CdZnTe (CZT), o zinco possa melhorar as propriedades de detecção quando em conjunto com o HgI_2 , principalmente no que diz respeito ao aumento da mobilidade dos portadores de carga e da rigidez do material.

O HgI_2 e o ZnI_2 são materiais únicos no que diz respeito às propriedades de suas ligações e, conseqüentemente, às suas propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas. Assim, dadas essas peculiaridades e levando em consideração o aumento considerável da utilização do HgI_2 como detector de radiação γ e X, ficamos motivados com este assunto e desenvolvemos este estudo que tem por objetivo obter teoricamente as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas destes cristais e, no caso do HgI_2 , as vacâncias de I e Hg.

Nossas simulações teóricas foram efetuadas dentro do formalismo do funcional da densidade com duas diferentes aproximações para o termo de exchange e correlação, formalismo este apresentado no apêndice A. As soluções das equações de Kohn-Sham do sólido foram obtidas com o método *Augmented Plane Wave plus local orbitals* (APW+lo), que é um método de primeiros princípios e inclui todos os elétrons do sistema (*all electron*). Adicionalmente, foram utilizados esquemas que incluem efeitos relativísticos e polarização de spin. Este método está apresentado no capítulo 2. No

capítulo 3 estão analisados os resultados para o HgI_2 e as propriedades do ZnI_2 estão mostradas no capítulo 4. Os resultados referentes aos cálculos das vacâncias em HgI_2 estão no capítulo 5 e o sumário de nossas conclusões está no capítulo 6. No apêndice B apresentamos o desenvolvimento teórico para obtenção das propriedades ópticas de materiais e no apêndice C está desenvolvida a teoria para obtenção das propriedades elásticas de materiais, com ênfase para aqueles que apresentam estrutura tetragonal.

Capítulo 2

Método Teórico

Neste trabalho utilizamos o método APW+lo, *full potential*, implementado no código computacional WIEN2k [16], o qual se baseia na teoria do funcional da densidade (DFT) desenvolvida por Hohenberg e Kohn (HK) e por Kohn e Sham (KS), apresentada no apêndice A.

A DFT estabelece que a energia total do sistema é um funcional da densidade e, se a densidade eletrônica for a do estado fundamental do sistema, tal funcional é mínimo. O funcional energia total, em unidades atômicas de Rydberg ($\hbar = m = 1$ e $e^2 = 2$)¹, é descrito pela equação

$$E[n] = \int n(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} + \int \int d\vec{r}d\vec{r}' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + G[n], \quad (2.1)$$

onde $G[n]$ é um funcional universal da densidade

$$G[n] = T_S[n] + E_{XC}[n],$$

¹No apêndice A, as equações estão nas unidades atômicas de Hartree ($e = \hbar = m = 1$). No entanto, devido às unidades empregadas pelo código WIEN2k, nesse capítulo apresentamos as equações em unidades atômicas de Rydberg.

onde $T_S[n]$ é o funcional energia cinética para elétrons não-interagentes e $E_{XC}[n]$ é o funcional energia de exchange e correlação.

Uma vez aplicado o princípio variacional para minimização do funcional energia total, as equações de Kohn-Sham ficam

$$\left\{ -\nabla^2 + \int d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + v(\vec{r}) + v_{XC}(\vec{r}) \right\} \phi_j(\vec{r}) = \epsilon_j \phi_j(\vec{r}). \quad (2.2)$$

A densidade eletrônica do sistema é dada por

$$n(\vec{r}) = \sum_j |\phi_j(\vec{r})|^2, \quad (2.3)$$

onde ϕ_j são as autofunções de Kohn-Sham, as quais são desenvolvidas em uma base

$$\phi_j(\vec{r}) = \sum_{ij} C_{ij} \varphi_j(\vec{r}). \quad (2.4)$$

Dentre os métodos existentes para resolver as equações de KS (equação (2.2) e equação (A.51) do apêndice A), discutiremos os métodos APW (*Augmented Plane Waves*), FP-LAPW (*Full-Potential Linearized Augmented Plane Waves*) e APW+lo (*Augmented Plane Waves + local orbitals*) [16-20], que são algumas das bases utilizadas para expansão das funções ϕ (equação 2.4). Estes métodos utilizam funções de base mistas, pois levam em conta o fato da função, que descreve o potencial, ser do tipo atômica nas regiões esféricas que envolvem os íons e praticamente constante na região intersticial. Este esquema foi proposto por Slater em 1937 [21], onde o espaço cristalino é dividido em duas regiões, como mostrado esquematicamente na figura 2.1. A região I é composta por um conjunto de esferas de raios R_j centradas nos sítios atômicos j , sem que haja superposição, e a região intersticial é chamada de região II.

Figura 2.1: Partição do espaço cristalino em esferas atômicas, região I, e a região intersticial II, utilizada nos métodos APW, FP-LAPW e APW+lo.

O conjunto misto de funções de base no método APW é

$$\phi_{\vec{k}_n}(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_L A_L^j u_\ell(r_j, \epsilon) Y_L(\hat{r}_j) & r_j \in \text{I} \\ \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \exp[i\vec{k}_n \cdot \vec{r}] & r \in \text{II} \end{cases} \quad (2.5)$$

onde $\vec{r}_j = \vec{r} - \vec{R}_j$ e u_ℓ são as soluções radiais da equação de Schrödinger dentro das esferas atômicas para a energia ϵ ,

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - \epsilon_\ell \right\} r u_\ell(r) = 0, \quad (2.6)$$

$\vec{k}_n = \vec{k} + \vec{G}_n$, sendo $\vec{G}_n$ um vetor de translação da rede recíproca, k um vetor de onda da primeira zona de Brillouin, L representa os índices do momento angular $\{\ell, m\}$ e $Y_L(\hat{r})$ são as funções harmônicas esféricas. Os coeficientes A_L^j são determinados pela continuidade das funções de base sobre as superfícies esféricas R_j . Para isto as ondas planas na região intersticial são decompostas em harmônicos esféricos

$$\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) = \sum_L 4\pi i^\ell Y_L^*(\hat{k}) j_\ell(kr) Y_L(\hat{r}) \quad (2.7)$$

sendo $j_\ell(kr)$ as funções de Bessel esféricas.

A condição de continuidade impõe para os coeficientes A_L^j a forma

$$A_L^j = 4\pi \exp[i\vec{k}_n \cdot \vec{R}_j] i^\ell \frac{j_\ell(k_n R_j)}{u_\ell(R_j, \epsilon)} Y_L^*(\hat{k}_n) \quad (2.8)$$

Em termos destas funções de base, é construída uma solução para o problema cristalino pela combinação linear $\psi(\vec{r}) = \sum_i C_i \phi_i^{APW}(\vec{r})$, onde os coeficientes C_i são determinados por meio de um processo variacional. Deste processo resulta a equação secular $(H - \epsilon S)C_i = 0$ (equação (A.53) do apêndice A), onde se buscam os valores de ϵ que a anula. No método APW escolhe-se de modo arbitrário mas conveniente um valor para ϵ e se busca um conjunto de funções de base que anula a equação secular. Este processo deve ser repetido até se obter o valor correto que anula o determinante. Para agilizar o processo de busca dos autovalores ϵ , Andersen propôs em 1975 a linearização da base APW [22, 23, 24]. Essa linearização permitiu a associação das vantagens do método APW com uma solução computacional mais viável da equação secular, criando o método LAPW. As funções de base no LAPW são

$$\phi_{\vec{k}_n}(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_L \left[A_L^j u_\ell(r_j, \epsilon_\ell) + B_L^j \dot{u}_\ell(r_j, \epsilon_\ell) \right] Y_L(\hat{r}_j) & r_j \in \text{I} \\ \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \exp[i\vec{k}_n \cdot \vec{r}] & r \in \text{II} \end{cases} \quad (2.9)$$

onde $u_\ell(r, \epsilon_\ell)$ são, assim como no método APW, soluções da parte radial da equação de Schrödinger (2.6) dentro das regiões atômicas e $\dot{u}_\ell(r_j, \epsilon_\ell)$ são as suas derivadas parciais com relação à energia ϵ , $\dot{u}_{\ell 1}(r, \epsilon_{\ell 1}) = \left[\frac{\partial u_\ell(r, \epsilon_\ell)}{\partial \epsilon} \right]_{\epsilon=\epsilon_{\ell 1}}$, solução da equação

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - \epsilon_\ell \right\} r \dot{u}_\ell(r, \epsilon_\ell) = r u_\ell(r, \epsilon_\ell). \quad (2.10)$$

Os coeficientes A_L^j e B_L^j são determinados impondo-se a continuidade das funções de base sobre as superfícies das esferas atômicas, assim como de suas derivadas parciais radiais.

As LAPW's fornecem uma base suficientemente flexível para se descrever corretamente as autofunções com auto-energias ϵ_ℓ próximas à energia de linearização $\epsilon_{\ell 1}$. Neste caso, toma-se um valor fixo para $\epsilon_{\ell 1}$ e os autovalores da energia são obtidos por uma simples diagonalização.

As LAPW's, entretanto, não servem para tratar estados que possuam energias que se encontram longe da energia de linearização, tais como os chamados estados de semi-carço. Estes estados, apesar de terem um número quântico principal igual aos de estados de valência, possuem autovalor muito distante deles. A linearização não é suficientemente precisa também nos casos de faixas de valência largas e quando a função de onda mostrar uma variação grande dentro da esfera atômica (tal como os estados d e f). Para melhorar os resultados provenientes da linearização, Singh introduziu os chamados orbitais locais (LO's) [24], onde o conjunto de funções de base é aumentado para certos valores de ℓ e as funções de base para estes orbitais é escrita

$$\varphi_{LO}(\mathbf{r}) = \begin{cases} [A_L^{j,LO} u_\ell(r_j, \epsilon_{\ell 1}) + B_L^{j,LO} \dot{u}_\ell(r_j, \epsilon_{\ell 1}) + C_L^{j,LO} u_\ell(r_j, \epsilon_{\ell 2})] Y_L(\hat{r}_j) & r \in I, \\ 0 & r \in II. \end{cases} \quad (2.11)$$

Um LO é construído pela função radial LAPW na energia $\epsilon_{\ell 1}$ e uma outra função radial $u_{\ell}(r_j, \epsilon_{\ell 2})$ relativa a uma segunda energia $\epsilon_{\ell 2}$, distante de $\epsilon_{\ell 1}$ e escolhida para melhorar a linearização. Os três coeficientes A , B , e C são determinados impondo-se que os LO's sejam nulos, com derivada nula, no contorno da esfera atômica, além de serem normalizados dentro delas. A introdução dos LO's melhora o processo de linearização mais do que métodos alternativos, como os métodos que contenham segundas e terceiras derivadas da função radial, em relação à energia, em suas bases [24].

Assim, neste método, é conveniente diferenciar três tipos de estados eletrônicos, normalmente chamados de estados de caroço, de semi-caroço e de valência. Por exemplo, o mercúrio tem a configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$. Os estados eletrônicos com a configuração do átomo de Xe são considerados de caroço; os estados $4f$ como de semi-caroço e os estados $5d$ e $6s$ como de valência. Podemos, então, separar os níveis de energia e encontrar as energias de linearização, em três espécies de estados:

Estados de Caroço: estados que possuem densidades eletrônicas totalmente confinadas nas esferas atômicas, apresentando, geralmente, energias atômicas abaixo de -6,0 Ry. Os orbitais atômicos destes estados são calculados autoconsistentemente no potencial cristalino usando-se um código computacional atômico totalmente relativístico [24], substituindo-se as equações para a função radial e para sua derivada pelas correspondentes equações de Dirac.

Estados de Semi-Caroço: estados que não possuem as cargas eletrônicas totalmente confinadas na esfera atômica, mas uma pequena porcentagem está fora dela.

Geralmente possuem valores de energia entre -1,0 e -6,0 Ry. O melhor modo de tratar estes estados é através de orbitais locais (LO), onde, como exposto, uma extensão da base LAPW usual é utilizada. Os orbitais destes estados são calculados autoconsistentemente no potencial cristalino resolvendo as equações de KS dentro do esquema escalar relativístico [24], com a base LAPW + LO.

Estados de Valência: estados mais altos ocupados que apresentam uma quantidade significativa de carga eletrônica fora da esfera atômica, possuindo, em geral, valores de energia acima de -1,0 Ry. Os orbitais destes estados são calculados autoconsistentemente no potencial cristalino resolvendo as equações de KS dentro do esquema escalar relativístico [24], com a base LAPW.

Os parâmetros básicos que determinam a qualidade do cálculo quando se utiliza o esquema LAPW são: o momento angular máximo ℓ_{max} que se toma na expansão em harmônicos esféricos dentro das esferas e o parâmetro de corte K_{max} nas ondas planas definidas na região intersticial. Sabe-se que ℓ_{max} permite a representação de funções com um máximo de $2\ell_{max}$ nodos ao longo da circunferência da esfera de raio R_j , ou seja, na distância $2\pi R_j$ e portanto tem-se $\ell_{max}/(\pi R_j)$ nodos por a_B (raio de Bohr). Por outro lado, K_{max} corresponde à onda plana com K_{max}/π nodos por a_B . Igualando estas duas condições tem-se que um bom critério para a escolha destas duas grandezas é aquele para o qual $R_j K_{max}$ é da ordem de ℓ_{max} . Na prática, os valores típicos de $R_j K_{max}$ está na faixa de valores entre 6,5-8,5. Usualmente, este parâmetro de convergência é rotulado por $R_{MT} K_{max} = RKM$, e está relacionado com o valor máximo do número de ondas planas utilizadas no desenvolvimento da função para descrever a região II. Entretanto, deve-se ter em mente que o valor conveniente para

este parâmetro deve ser tal que esteja em uma faixa dentro da qual a energia total do sistema esteja convergida, dentro de um critério pré-estabelecido.

No esquema de potencial total, tanto o potencial como a densidade de carga são desenvolvidos em harmônicos esféricos dentro de cada esfera atômica e em séries de Fourier na região intersticial, de modo que

$$se \vec{r} \in I \left\{ \begin{array}{l} V(\vec{r}) = \sum_{\ell m} V_{\ell m}(r) Y_{\ell m}(\hat{r}), \\ \rho(\vec{r}) = \sum_{\ell m} \rho_{\ell m}(r) Y_{\ell m}(\hat{r}). \end{array} \right. \quad (2.12)$$

$$se \vec{r} \in II \left\{ \begin{array}{l} V(\vec{r}) = \sum_K V_K(r) e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}}, \\ \rho(\vec{r}) = \sum_K \rho_K(r) e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}}. \end{array} \right. \quad (2.13)$$

Esta é uma forma completamente geral, sendo este esquema denominado cálculo com potencial total e denominado FP-LAPW.

Naturalmente, para que o conjunto de valores de $\{\ell m\}$, na expansão dada pela equação (2.12), não seja muito grande, uma coordenada local pode ser definida, para cada esfera atômica, de acordo com o grupo de simetria pontual a que cada átomo pertence. Com isso pode-se relacionar a matriz de rotação das coordenadas locais com as das coordenadas globais do sistema, reduzindo o número de $\{\ell m\}$.

Recentemente, Sjöstedt *et. al.* [20] introduziram uma modificação no método FP-LAPW introduzindo uma base denominada APW+lo. Neste método a base APW das

equações (2.5) é obtida para uma energia fixa e sua flexibilidade é introduzida com a inclusão de outro tipo de orbitais locais (agora especificado por lo's), combinando as soluções radiais u e $\dot{u}$ da seguinte forma

$$\phi_L^{lo}(\vec{r}) = \begin{cases} [a_L^{lo}u_\ell(r, \epsilon_\ell) + b_L^{lo}\dot{u}_\ell(r, \epsilon_\ell)] Y_L(\hat{r}) & \vec{r} \in I \\ 0 & \vec{r} \in II \end{cases} \quad (2.14)$$

Os lo's são resolvidos para a mesma energia fixa das APW's correspondentes. Os dois coeficientes são determinados pela normalização e pela condição de que os lo's sejam nulos na superfície das esferas. Os dois conjuntos de base, APW+lo e LAPW, consistem das mesmas funções u e $\dot{u}$, só que é mais eficiente introduzir soluções radiais extras, tais como as $\dot{u}$, via orbitais locais (APW+lo) do que nas funções de base ordinárias (LAPW), pois no conjunto LAPW é necessário impor-se mais restrições na base o que, em consequência, necessita um maior número de funções de base. No método APW+lo o termo que contém a derivada da função radial é somente incluído para alguns lo's e não para todas as ondas planas, como no LAPW. Não é óbvio que a linearização da base APW+lo seja, em todos os casos, mais precisa que no esquema LAPW. No entanto, ambas as bases, na prática, convergem para a mesma energia total e mesmos autovalores de KS, só que a base APW+lo converge mais rapidamente e freqüentemente de maneira mais sistemática e suave para o valor final que a base LAPW. Como a base APW+lo é menor que a LAPW, este método necessita de tempo de computação menor e usa menos memória que o LAPW, tornando viável cálculos de superfícies, adsorção de moléculas em superfícies e de cristais com estruturas abertas.

Capítulo 3

Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Ópticas do α -HgI₂

3.1 Introdução

Neste capítulo, apresentamos os resultados teóricos obtidos para as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas do HgI₂. Este trabalho, diferentemente dos anteriores [2, 3, 25, 26] foi o primeiro a se preocupar com a otimização da geometria do material, que é fundamental, principalmente para o estudo das propriedades ópticas e eletrônicas do material e as relacionadas à presença de defeitos e impurezas.

Nos cálculos APW+lo, como foi discutido no capítulo 2, o espaço é dividido em duas regiões (figura 2.1), sendo a região I formada por esferas centradas nos sítios atômicos do cristal, e a outra, a região II, intersticial. No HgI₂, adotamos um raio de 2,5 u.a., tanto para as esferas centradas nos sítios de Hg quanto nos de I. Esta escolha permite uma convergência mais rápida, uma vez que o número de ondas planas na

região intersticial está relacionado com o raio das esferas. Esta escolha para os raios das esferas atômicas permite variações do volume da célula unitária sem que ocorra superposição das mesmas. Além disso, uma vez que existe um vínculo entre o raio das esferas e o número de ondas planas na região intersticial, o raio deve ser otimizado de tal forma que minimize o número de ondas planas sem comprometer a descrição dos estados de semi-carço do sistema.

Para o termo de exchange e correlação, necessário para a resolução das equações de Kohn-Sham (equação (A.51) do apêndice A) foi utilizada a aproximação GGA de Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) [27] ou a aproximação LDA de Perdew e Wang (PW) [28].

As relaxações do sistema foram obtidas utilizando-se o processo de otimização de geometria de acordo com o esquema dinâmico de Newton com amortecimento (*damped Newton dynamics scheme*). Esta minimização de geometria é efetuada até que as forças nos átomos atinjam valores menores que 1 mRy/u.a..

Levando-se em consideração os elevados valores dos números atômicos dos átomos que compõem o cristal de HgI₂, efeitos relativísticos foram considerados. Os orbitais de caroço foram tratados dentro da aproximação relativística e os de valência escalar-relativisticamente. No estágio final, efeitos de spin-órbita foram considerados.

3.2 Propriedades Estruturais

A célula unitária do cristal α -HgI₂ é tetragonal, pertence ao grupo espacial D_{4h}¹⁵, e contém duas moléculas de HgI₂, sendo que cada átomo de Hg está rodeado quase

Figura 3.1: Representação do cristal α -HgI₂. Átomos com a mesma cor são equivalentes por operações de simetria. Há dois átomos de Hg e quatro de I na célula unitária. Os parâmetros h e u se referem à distância entre os planos de iodo e entre os planos de Hg e de I, respectivamente.

tetraedricamente por quatro átomos de I. Desse modo, a base é constituída de seis átomos (dois átomos de Hg e quatro átomos de I) que estão representados por esferas de diferentes cores na figura 3.1. A tabela III.1 contém as posições dos átomos da base em termos dos parâmetros de rede a e c e do interno u . O parâmetro c tem um valor que é aproximadamente o triplo do valor do parâmetro de rede a , característico de cristais compostos de camadas (*layered material*).

A primeira zona de Brillouin da rede cristalina do HgI₂, com seus pontos de alta simetria rotulados, está representada na figura 3.2, onde a região hachurada é a primeira zona irreduzível de Brillouin (IBZ).

Cada camada no cristal HgI₂ é formada por uma rede de átomos dispostos em uma estrutura quase tetraédrica de grupos HgI₄ cuja unidade está apresentada na

Figura 3.2: Zona de Brillouin de uma rede tetragonal simples com seus pontos de alta simetria.

figura 3.3. Por clareza, a convenção de cores utilizada para caracterizar os átomos, nesta figura, é a mesma que na figura 3.1.

Os ângulos θ_1 e θ_2 podem ser calculados analiticamente a partir dos parâmetros de rede otimizados. Os vetores que localizam os átomos de iodo a partir da posição do átomo de Hg estão representados na figura 3.4 e são expressos por

$$\text{vetor de Hg}_2 \rightarrow \text{I}_3 \quad \vec{A} = \left(0, -\frac{a}{2}, -uc\right) \quad (3.1)$$

$$\text{vetor de Hg}_2 \rightarrow \text{I}_2 \quad \vec{B} = \left(-\frac{a}{2}, 0, uc\right) \quad (3.2)$$

Tabela III.1: Posições dos átomos de mercúrio e iodo no cristal α -HgI₂, em unidades dos parâmetros de rede a e c . u é o parâmetro interno que fixa a distância entre os planos de Hg e I. A nomenclatura dos átomos está de acordo com aquela da figura 3.1.

	x	y	z
Hg1	0,0a	0,0a	0,0c
Hg2	0,5a	0,5a	0,5c
I1	0,0a	0,5a	uc
I2	0,0a	0,5a	$(0,5 + u)c$
I3	0,5a	0,0a	$(0,5 - u)c$
I4	0,5a	0,0a	$-uc$

Figura 3.3: Representação do tetraedro irregular HgI_4 formado pelos átomos de iodo e de mercúrio no cristal $\alpha\text{-HgI}_2$. Os ângulos θ_1 e θ_2 não são iguais, diferentemente do tetraédro perfeito. Os átomos rotulados por I_2 e I_5 são indistinguíveis por operações de simetria, assim como os átomos rotulados por I_3 e I_6 .

Figura 3.4: Representação do tetraédro irregular apresentado na figura 3.3 com ênfase para os vetores definidos para os cálculos dos ângulos θ_1 e θ_2 e das distâncias entre os átomos que compõem o tetraédro irregular HgI_4 no cristal HgI_2 .

$$\text{vetor de Hg}_2 \rightarrow \text{I}_5 \quad \vec{C} = \left(\frac{a}{2}, 0, uc \right) \quad (3.3)$$

e como

$$|\vec{A}| = |\vec{B}| = |\vec{C}| = \frac{a}{2} \sqrt{1 + \zeta^2} \quad (3.4)$$

onde $\zeta = \frac{2uc}{a}$, temos

$$\theta_2 = \arccos \left[-\frac{\zeta^2}{1 + \zeta^2} \right] \quad (3.5)$$

$$\theta_1 = \arccos \left[\frac{\zeta^2 - 1}{\zeta^2 + 1} \right] \quad (3.6)$$

Na figura 3.5 estão representadas as distâncias relativas entre os vários átomos das diferentes camadas do cristal. As distâncias d_1, d_2, d_3 e d_4 podem ser expressas

Figura 3.5: Representação do α -HgI₂ com ênfase para as distâncias entre os átomos que o compõem. A nomenclatura utilizada está definida na figura: $d_1 = d_{\text{Hg-I}}$, $d_2 = d_{\text{I2-I5}}$, $d_3 = d_{\text{I2-I3}}$ e $d_4 = d_{\text{I2-I4}}$. As cores associadas a cada átomo nas figuras anteriores foram respeitadas aqui.

em termos dos parâmetros de rede e são dadas por:

- Distância Hg-I:

$$d_1 = d_{\text{Hg-I}} = |\vec{A}| = |\vec{B}| = |\vec{C}| = \frac{a}{2}\sqrt{1 + \zeta^2} \quad (3.7)$$

- Distância I₂-I₅ (átomos de iodo no mesmo tetraédro irregular e no plano xy):

$$d_2 = d_{\text{I}_2\text{-I}_5} = a \quad (3.8)$$

- Distância I₂-I₃ (átomos de iodo no mesmo tetraédro irregular e fora do plano xy):

$$d_3 = d_{\text{I}_2\text{-I}_3} = a\sqrt{\frac{1}{2} + \zeta^2} \quad (3.9)$$

- Distância I₂-I₄ (átomos de iodo em diferentes tetraédros irregulares):

$$d_4 = d_{\text{I}_2\text{-I}_4} = \sqrt{\frac{a^2}{2} + \left(\frac{1}{2} - 2u\right)^2 c^2} \quad (3.10)$$

Um dos parâmetros mais importante nos cálculos autoconsistentes da matriz hamiltoniana, na região intersticial, é o valor do parâmetro $R_{mt}K_{max}$ (RKM), o qual determina o número de funções de base, controlando a convergência na energia total, e é responsável pela definição do tamanho da matriz a ser resolvida. Desse modo, o parâmetro $R_{mt}K_{max}$ nos fornece o valor máximo do vetor de onda utilizado no cálculo da energia cinética do sistema. O processo de otimização da geometria do cristal HgI₂ foi composto de várias etapas, descritas abaixo, onde utilizamos como parâmetros estruturais iniciais os valores $a = 4,361 \text{ \AA}$, $c = 12,450 \text{ \AA}$ e $u = 0,139$. Um estudo preliminar do número de pontos k para a integração na IBZ nos levou a considerar que uma rede de $(6 \times 6 \times 2)$ pontos é suficiente, dentro do critério de convergência pré-estabelecido.

1. Realização do estudo da dependência da energia total do sistema com o parâmetro RKM , o qual foi variado no intervalo de 5,5 a 11,0. O resultado deste estudo está mostrado na figura 3.6. Adotando o critério de convergência $\Delta E < 0,01$ eV/átomo optou-se pelo valor 9,5 para o parâmetro RKM .
2. Minimização das forças internas nos átomos, por meio de relaxações das posições atômicas dentro da célula primitiva até que uma configuração de equilíbrio seja atingida.
3. Variações da razão c/a , mantendo-se fixo o volume da célula unitária, determinando-se o valor $\left(\frac{c}{a}\right)_1$ correspondente à menor energia. Com este valor de c/a foram realizadas relaxações das posições atômicas para minimizar as forças internas.
4. Variações do volume da célula unitária mantendo-se fixa a razão c/a no valor

Figura 3.6: Variação da energia total do sistema em função do parâmetro de convergência $R_{MT} K_{max}$.

$\frac{c}{a}\bigg)_1$, obtendo-se o volume V_1 para o mínimo local para a energia. Com este valor de volume foram realizadas relaxações das posições atômicas para minimizar as forças internas.

5. A partir do resultado do item anterior, foram realizadas variações do volume.

Estes resultados foram ajustados pela equação de estado de Murnaghan [29]

$$E(V) = \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'_0}}{B'_0} + 1 \right] + C, \quad (3.11)$$

onde V_0 é o volume da célula correspondente à energia mínima, para esta configuração estrutural, B_0 é o *bulk modulus*, B'_0 é a derivada do *bulk modulus* em relação à pressão e V é o volume. A partir deste ajuste, foi determinado um novo volume correspondente à energia mínima.

6. Retorna-se ao processo de convergência desde a etapa 2, até se obter um mínimo para a energia total, que não seja somente um mínimo local.

Esse processo foi encerrado quando a variação de energia total, por átomo, foi menor do que 0,01 eV.

Mostramos na figura 3.7 a variação da energia total do sistema em função do volume da célula unitária para três valores diferentes da relação c/a .

Na figura somente estão representados três gráficos da variação c/a : no ponto de equilíbrio (0%), o qual corresponde à energia mínima, e para valores de c/a 5% e 7% menores do que a da posição de equilíbrio. No entanto, foram realizadas outras variações da energia com diferentes valores da relação c/a , maiores e menores do que o valor na posição de equilíbrio, e foi verificado que a configuração de mínima energia é a referente àquela apresentada na figura 3.7 e rotulada por 0%.

Figura 3.7: Curvas representando variações da energia total por átomo (ΔE) em função do volume da célula unitária para três valores da relação c/a . 0% representa a configuração cristalina de menor energia.

A figura 3.8 corresponde à etapa final do processo de convergência, dentro da aproximação GGA-PBE, e descreve a variação de energia total por átomo em função do volume da célula unitária. No ponto correspondente ao mínimo de energia as forças internas são nulas. Um ajuste dos dados teóricos com a expressão de Murnaghan [29] (linha contínua na figura) permite determinar o *bulk modulus* do material, o qual será apresentado na próxima seção.

Para estudarmos a influência da aproximação utilizada para o termo de exchange e correlação no cálculo da energia total do sistema, e portanto na configuração estrutural do HgI₂, repetimos o processo de otimização descrito anteriormente utilizando a aproximação LDA-PW para este termo. O comportamento da energia total por átomo (ΔE) com a variação do volume da célula unitária em torno da configuração de equilíbrio, nesta aproximação LDA, está apresentado na figura 3.9.

Figura 3.8: Variação da energia total por átomo (ΔE) do HgI_2 em função do volume da célula unitária utilizando a aproximação GGA-PBE. Os asteriscos correspondem aos valores calculados e a linha contínua ao ajuste destes com a expressão de Murnaghan.

Tabela III.2: Parâmetros estruturais do cristal $\alpha\text{-HgI}_2$ calculados utilizando as aproximações GGA-PBE e LDA-PW para o termo de exchange e correlação e valores experimentais. Os parâmetros de rede e as distâncias d_i estão em unidades de Å .

	GGA	LDA	Exp.[30]	Exp.[31]
a	4,62	4,32	4,361	4,371
c	12,66	12,33	12,450	12,42
u	0,135	0,143	0,139	0,139
h	0,230	0,214	0,222	0,222
θ_1	107,0°	101,5°	103,13°	103,39°
θ_2	110,7°	113,6°	112,73°	112,60°
d_1	2,87	2,78	2,784	2,785
d_2	4,62	4,32	4,361	4,371
d_3	4,72	4,66	4,636	4,634
d_4	4,83	4,04	4,141	4,142

Figura 3.9: Variação da energia total por átomo (ΔE) do HgI₂ em função do volume da célula unitária utilizando a aproximação LDA-PW. Os asteriscos correspondem aos valores calculados e a linha contínua ao ajuste destes com a expressão de Murnaghan.

Apresentamos na tabela III.2 os valores finais obtidos para os parâmetros estruturais do HgI₂ nas aproximações GGA-PBE e LDA-PW, assim como valores experimentais [30, 31]. Podemos observar pelos resultados que os cálculos LDA fornecem valores para os parâmetros de rede 1% menores que os valores experimentais enquanto que os obtidos com GGA são superestimados em 6% em a e 2% em c .

Estas tendências têm sido observadas na maioria dos cálculos estruturais que utilizam as aproximações LDA ou GGA para o termo de exchange-correlação. Entretanto, os desvios nos valores apresentados em nossos resultados com relação aos experimentais, na aproximação GGA, para os parâmetros estruturais estão além da média usual, que é aproximadamente de 2% para materiais tipicamente iônicos ou covalentes [32].

O material HgI_2 , como já mencionado, é um material que possui estrutura de camadas (*layered material*), podendo apresentar regiões de densidade eletrônicas razoavelmente baixas. A teoria DFT apesar de possuir uma ampla aplicação utilizando as aproximações LDA e GGA, falha ao descrever interações em regiões com densidades muito baixas, como é o caso das regiões inter-planares de cristais com estrutura de camadas.

O cristal de grafite, que é um típico sólido de estrutura de camadas, apresentando ligações entre camadas do tipo van der Waals (vdW) (baixa densidade eletrônica) tem sido estudado dentro da teoria DFT [33, 34], e o parâmetro c da célula, que depende de uma boa descrição da ligação entre camadas, é superestimado em aproximadamente 40% se são utilizadas aproximações GGA para o termo de exchange e correlação, enquanto que é subestimado em no máximo 3% se LDA. Por outro lado, os desvios nos valores do parâmetro a estão dentro da média usual. Estes resultados levam à conclusão que aproximações LDA superestimam a descrição das ligações entre camadas e GGA subestimam, enquanto descrevem muito bem as ligações homopolares covalentes no plano de grafeno (parâmetro a). As descrições das ligações entre camadas, neste material, só são possíveis se forem introduzidas correções do tipo vdW quer no funcional da densidade quer empiricamente.

No caso de nossos resultados das propriedades estruturais para o cristal HgI_2 percebemos que os desvios encontrados entre os resultados obtidos com a aproximação LDA e os valores experimentais podem ser comparados com aqueles obtidos para o grafite, enquanto que os desvios encontrados entre os resultados obtidos com a aproximação GGA e os valores experimentais não. Desse modo podemos dizer que

diferentemente do grafite, que apresenta camadas planas com ligações covalentes fortes (grafeno) e interações fracas entre elas (do tipo vdW), as interações fracas, entre os planos de átomos de iodo pertencentes a camadas de HgI₄ adjacentes, no cristal HgI₂, são influenciadas pelas interações heteropolares entre os átomos de Hg e I na camada, pois a aproximação GGA-PBE utilizada neste estudo descreve convenientemente a estrutura cristalina do material. Para entendermos melhor o tipo de ligação que existe entre as camadas no HgI₂, continuamos nosso estudo do material e calculamos as constantes elásticas do cristal que são apresentadas na próxima seção.

3.3 Constantes Elásticas

Apresentaremos nesta seção o estudo da resposta do material α -HgI₂ a estímulos externos através da determinação das suas propriedades elásticas, mais especificamente, pelo cálculo das constantes elásticas, que foram obtidas no esquema escalar-relativístico com inclusão de efeitos spin-órbita. No código computacional WIEN2k, está implementada uma rotina que calcula as constantes elásticas para cristais cúbicos, mas não para cristais com estrutura tetragonal, que é o caso do iodeto de mercúrio. Desenvolvemos, então, o procedimento computacional para o cálculo teórico das constantes elásticas o qual está apresentado no apêndice C. Seguindo o procedimento descrito neste apêndice, a célula unitária do cristal, de volume V_0 , deve ser deformada de seis modos diferentes, de acordo com os esquemas mostrados na figura 3.10, para a obtenção das seis constantes elásticas, onde as S_i deformações utilizadas e esquematizadas nesta figura são descritas por:

Figura 3.10: Representação das deformações referentes a cada transformação para cálculo das constantes elásticas. São seis deformações para determinação das seis constantes associadas à estrutura cristalina tetragonal. Os ângulos α e β são formados entre os eixos c e a e o ângulo γ é formado pelos eixos a .

- S_1 : variações no parâmetro a , mantendo o parâmetro c fixo. Com isso a simetria da célula unitária se mantém D_{4h} e o tensor de *strain*, de acordo com a equação (C.45) do apêndice C, é

$$\overleftrightarrow{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (3.12)$$

Esta mudança conduz a uma variação na energia, em termos das constantes elásticas e do parâmetro de deformação δ , de acordo com a equação (C.47) do apêndice C, dada por

$$\frac{\Delta E}{V_0} = (C_{11} + C_{12})\delta^2. \quad (3.13)$$

- S_2 : variações nos parâmetros a e c , mantendo o volume da célula V_0 constante. Com isso a simetria da célula unitária se mantém D_{4h} e o tensor de *strain*, de acordo com a equação (C.48) do apêndice C, é

$$\overleftrightarrow{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & (1 + \delta)^{-2} - 1 \end{bmatrix}, \quad (3.14)$$

levando a uma variação na energia, em termos das constantes elásticas e do parâmetro de deformação δ , de acordo com a equação (C.50) do apêndice C, dada por

$$\frac{\Delta E}{V_0} = \{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}\}\delta^2 + \mathcal{O}(\delta^3). \quad (3.15)$$

- S_3 : variações no parâmetro c , mantendo o parâmetro a fixo. Com isso a simetria da célula unitária se mantém D_{4h} e o tensor de *strain*, de acordo com a equação (C.51) do apêndice C, é

$$\overset{\leftrightarrow}{\varepsilon} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta \end{bmatrix}, \quad (3.16)$$

conduzindo a uma variação na energia, em termos das constantes elásticas e do parâmetro de deformação δ , de acordo com a equação (C.53) do apêndice C, dada por

$$\frac{\Delta E}{V_0} = \frac{1}{2}C_{33}\delta^2. \quad (3.17)$$

- S_4 : diferentes variações nos parâmetros do plano basal, mantendo a área da base constante. Com isso a simetria da célula unitária passa a ser D_{2h} e o tensor de *strain*, de acordo com a equação (C.54) do apêndice C, é

$$\overset{\leftrightarrow}{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\delta}{1+\delta} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (3.18)$$

o qual conduz a uma variação na energia, em termos das constantes elásticas e do parâmetro de deformação δ , de acordo com a equação (C.56) do apêndice C, dada por

$$\frac{\Delta E}{V_0} = \{C_{11} - C_{12}\}\delta^2. \quad (3.19)$$

- S_5 : variações nos parâmetros a e c de modo que os ângulos que os vetores da base da célula formam com o eixo c (α e β) sejam iguais entre si, mas diferentes de 90° . Com isso a simetria da célula unitária passa a ser C_i e o tensor de *strain*, de acordo com a equação (C.57) do apêndice C, é

$$\overset{\leftrightarrow}{\varepsilon} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & \frac{\delta}{2} \\ 0 & 0 & \frac{\delta}{2} \\ \frac{\delta}{2} & \frac{\delta}{2} & \frac{\delta^2}{4} \end{bmatrix}, \quad (3.20)$$

levando a uma variação na energia, em termos das constantes elásticas e do parâmetro de deformação δ , de acordo com a equação (C.59) do apêndice C, dada por

$$\frac{\Delta E}{V_0} = C_{44}\delta^2 + \mathcal{O}(\delta^4). \quad (3.21)$$

- S_6 : variações no parâmetro a e no ângulo entre os vetores do plano basal da célula (γ). Com isso a simetria da célula unitária passa a ser C_{2h} e o tensor de *strain*, de acordo com a equação (C.60) do apêndice C, é

$$\vec{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \left(1 + \frac{\delta^2}{4}\right)^{\frac{1}{2}} - 1 & \frac{\delta}{2} & 0 \\ \frac{\delta}{2} & \left(1 + \frac{\delta^2}{4}\right)^{\frac{1}{2}} - 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (3.22)$$

conduzindo a uma variação na energia, em termos das constantes elásticas e do parâmetro de deformação δ , de acordo com a equação (C.62) do apêndice C, dada por

$$\frac{\Delta E}{V_0} = \frac{1}{2} C_{66} \delta^2. \quad (3.23)$$

Os módulos C_{ij} possuem dependência direta do tipo de deformação provocada na rede. Para determinar os módulos C_{11} e C_{12} necessitamos das deformações S_1 e S_4 . Os módulos C_{33} , C_{44} e C_{66} são determinados de maneira independente pelas deformações S_3 , S_5 e S_6 , respectivamente. Já o módulo C_{13} necessita das deformações S_1 , S_2 e S_3 .

Para cada tipo de deformação, obtivemos um gráfico representando a energia total do sistema em função do parâmetro δ , onde os resultados foram ajustados por um polinômio, como descrito no apêndice C, e obtido um sistema de seis equações, de onde se calculam os valores das seis constantes elásticas que caracterizam as propriedades elásticas de um cristal com célula tetragonal simples. Este procedimento está exemplificado na figura 3.11 para o caso da deformação S_1 , o qual nos fornece o valor de $C_{11} + C_{12}$, que coincide com o coeficiente do termo quadrático do polinômio.

Figura 3.11: Variação da energia total do cristal em função do parâmetro de deformação δ , para a deformação S_1 . Os asteriscos são os resultados obtidos e a linha contínua é o ajuste feito por um polinômio.

Nos cálculos, o parâmetro de deformação δ foi variado até no máximo 5% em torno da posição de equilíbrio ($\delta = 0$).

Na tabela III.3 estão apresentados os valores obtidos para as constantes elásticas do HgI₂, adotando para o termo de exchange e correlação as aproximações LDA-PW e GGA-PBE, juntamente com os valores experimentais existentes na literatura. Os resultados das constantes elásticas do trabalho de Prevot e colaboradores de 1978 [35], foram obtidos indiretamente através de medidas de espalhamento de nêutrons. Analisando seus resultados para os valores das constantes elásticas C_{11} e C_{33} , os autores concluíram que a intensidade das ligações entre os átomos de Hg e I no plano devem ter o dobro da intensidade das ligações entre os planos de átomos de iodo. Uma comparação entre os valores das constantes C_{66} e C_{44} do HgI₂ com os de outros materiais que apresentam estrutura de camadas, tais como o MoS₂ e o grafite, levou-

Tabela III.3: Valores das constantes elásticas C_{ij} do cristal α -HgI₂.

Constantes elásticas (Mbar)	Resultados experimentais			Este trabalho	
	exp.[37]	exp.[36]	exp.[35]	GGA	LDA
C_{11}	0,3303	0,303	0,316	0,44	0,69
C_{12}	0,0559			0,03	0,02
C_{13}	0,1168			0,19	0,36
C_{33}	0,1634		0,1526	0,33	0,55
C_{44}	0,0723	0,0461	0,0727	0,05	0,05
C_{66}	0,0231	0,014	0,035	0,02	0,05

os a conclusão de que a ligação entre planos deva ser muito mais fraca no HgI₂. Outra investigação das ligações entre os átomos do cristal HgI₂, efetuada através da técnica de espalhamento Raman por Kuroda e colaboradores [36] em 1975, na qual foram observadas as respostas do cristal às pressões impostas, verificou que, assim como Prevot e colaboradores [35], as constantes elásticas C_{44} e C_{66} , as quais são as únicas associadas a deformações angulares na célula unitária, são menores do que em outros materiais compostos por camadas e sugere que isso se deve ao fato de que em outros materiais, de forma distinta do HgI₂, as camadas vibram rigidamente e no HgI₂ não, resultando em valores menores para estas constantes elásticas. Uma comparação entre estes dois resultados obtidos na década de 70 (colunas 2 e 3 da tabela III.3) podemos verificar que apesar de as conclusões dos dois trabalhos serem semelhantes, os valores das constantes elásticas C_{44} e C_{66} diferem muito de um trabalho para outro, mostrando que tais medidas são muito difíceis de serem efetuadas.

O único trabalho que apresenta valores experimentais para todas as constantes elásticas do material é o estudo efetuado em 1975 por Haussühl e Scholz [37] (coluna 1 da tabela III.3), com resultados mais próximos àqueles encontrados por Prevot e colaboradores [35], mostrando também que o valor da constante elástica C_{11} é praticamente o dobro do valor da constante elástica C_{33} e que o cristal α -HgI₂ mostra uma moderada dureza ao longo da direção [001] e é mole em qualquer uma das outras direções. Dos resultados apresentados na coluna 1 da tabela III.3), podemos concluir que $C_{66} < C_{12} < C_{44} < C_{13} < C_{33} < C_{11}$.

Nossos resultados obtidos com a aproximação GGA-PBE para o termo de exchange e correlação estão muito mais coerentes com os resultados experimentais, mostrando também a tendência $C_{66} < C_{12} < C_{44} < C_{13} < C_{33} < C_{11}$, enquanto que aqueles obtidos com a aproximação LDA mostram $C_{66} = C_{44}$ e $C_{66} > C_{12}$. Além disso, podemos verificar que o valor da razão entre as constantes C_{44} e C_{66} , obtida a partir da aproximação GGA, é comparável com o valor desta razão obtida experimentalmente, enquanto que com a aproximação LDA este valor é muito diferente.

A maior discrepância observada está relacionada com o valor da constante elástica C_{33} , que está diretamente relacionado com uma deformação na direção c do cristal, a qual envolve as ligações entre os planos de átomos de iodo. Como esta ligação tem uma intensidade fraca, ela não é muito bem descrita pelo modelo teórico utilizado. Entretanto, podemos observar que a aproximação GGA-PBE para o termo de exchange e correlação a descreve melhor que a aproximação LDA. Além disso, comparando os valores experimentais e teóricos da constante elástica C_{11} temos um indicativo de que a intensidade da ligação entre planos de átomos de iodo influi na

do plano basal do cristal. Essa interpretação é um indicativo de que mesmo as ligações covalentes sendo bem descritas dentro da teoria do funcional da densidade, elas sofrem influência das ligações não tão bem descritas nesta teoria, como as interações do tipo vdW, modificando-as.

Os valores para o *bulk modulus* do material foram determinados tanto por um ajuste dos pontos que descrevem a variação da energia total do sistema com o volume da célula unitária pela equação de estado de Murnaghan [29], quanto através das constantes elásticas. O ajuste da equação de estado de Murnaghan está mostrado nas figuras 3.8 e 3.9. Os valores do *bulk modulus*, para uma célula unitária com simetria tetragonal, foram obtidos nos chamados limites superior (B_{LS}), aproximação de Voigt, e inferior (B_{LI}), aproximação de Reuss [38] (e referências aí incluídas), onde

$$B_{LS} = \frac{1}{9} (2C_{11} + C_{33} + 2C_{12} + 4C_{13}) \quad (3.24)$$

$$B_{LI} = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12}) . \quad (3.25)$$

Podemos verificar na tabela III.4 que os valores experimentais do *bulk modulus* do HgI_2 são bastante distintos. Tomando como referência o valor experimental para o *bulk modulus* de $B=0,339$ Mbar, determinado recentemente por Kamakar e Sharma [31], concluimos que nossos valores para esta grandeza estão, no caso do uso da aproximação GGA, subestimado em 62% e da aproximação LDA superestimado em 15%. Estas tendências têm sido observadas na maioria dos cálculos estruturais que utilizam as aproximações LDA ou GGA para o termo de exchange e correlação para cristais tipicamente covalentes ou iônicos. Entretanto, os desvios apresentados são

Tabela III.4: Valores do *bulk modulus* B , em unidades de Mbar, do cristal α -HgI₂. B_{EM} é o valor obtido através do ajuste da curva $E \times V$ com a equação de estado de Murnaghan; B_{LS} é o limite superior para o valor do *bulk modulus* obtido pela equação (3.24); B_{LI} é o limite inferior para o valor do *bulk modulus* obtido pela equação (3.25); $\bar{B}$ é a média dos três valores anteriores.

	B_{EM}	B_{LS}	B_{LI}	$\bar{B}$
GGA	0,22	0,23	0,17	$0,21 \pm 0,03$
LDA	0,55	0,38	0,24	$0,39 \pm 0,15$
exp.[37]		0,1559	0,1474	$0,1517 \pm 0,006$
exp.[31]				$0,339 \pm 0,01$

da ordem de 15% com LDA e 7% com GGA. Esta análise nos fornece subsídio para continuar afirmando que a aproximação GGA-PBE utilizada neste estudo descreve razoavelmente bem a estrutura cristalina do material. Além disso, podemos verificar, também, que o valor do *bulk modulus* obtido com a aproximação GGA e determinado pelo ajuste da equação de estado de Murnaghan é bastante similar àqueles determinados a partir das constantes elásticas, enquanto que os obtidos com a aproximação LDA são bastante distintos.

Para entendermos melhor os tipos de interações eletrônicas existentes no cristal e investigarmos melhor suas propriedades, procedamos na nossa investigação analisando as propriedades eletrônicas, que são apresentadas na próxima seção.

3.4 Propriedades Eletrônicas

Para estudarmos as propriedades eletrônicas do HgI_2 obtivemos a densidade de estados e a estrutura de faixas do material. Como o material é formado por elementos que possuem números atômicos elevados, a inclusão de efeitos relativísticos deve ser importante na descrição de sua estrutura eletrônica. Para verificarmos esta influência realizamos cálculos onde os estados de valência foram tratados de três maneiras diferentes. Foram realizados cálculos onde não foram incluídas correções relativísticas (NREL), onde foram incluídas correções relativísticas através da utilização da aproximação escalar-relativística (REL) e onde foram incluídas também as correções de spin-órbita (REL-SO). Na figura 3.12 mostramos as estruturas de faixas, ao longo das principais direções de alta simetria da primeira da ZB (figura 3.2), do cristal HgI_2 , utilizando a aproximação GGA-PBE para o termo de exchange e correlação, onde o máximo de energia da faixa de valência foi deslocado para a referência zero. Na figura 3.12 (a) mostramos os resultados NREL; (b) os resultados REL e (c) os resultados REL-SO.

Como podemos observar, o topo da faixa de valência e o fundo da faixa de condução situam-se no ponto Γ , nos três tipos de cálculo, mostrando que o material apresenta *gap* direto, de acordo com resultados experimentais. No caso dos cálculos GGA-PBE o valor obtido para o *gap* é de 2,69 eV para a aproximação NREL, enquanto que é de 1,11 eV para o quase-relativístico (REL), diminuindo para 0,83 eV se correções spin-órbita são introduzidas. A faixa de energia mais profunda, bastante estreita, localizada em aproximadamente -10 eV para o resultado NREL e em aproximadamente -12 eV para os resultados REL e REL-SO, está relacionada com os

Figura 3.12: Estrutura de faixas do α -HgI₂ onde o zero de energia foi transladado para o topo da faixa de valência (VBM). Em (a) os estados de valência foram tratados sem levar em consideração efeitos relativísticos (NREL); em (b) foi utilizada a aproximação escalar-relativística (REL); em (c) correções de spin-órbita (REL-SO) foram introduzidas.

orbitais 5s dos átomos de iodo. A localização desta faixa, em relação ao topo da faixa de valência, apresenta um deslocamento de aproximadamente 2 eV se efeitos relativísticos são levados em consideração. Os orbitais 5d dos átomos de mercúrio, tratados também como orbitais locais, compõem as faixas de energia localizadas aproximadamente em -8 eV para o resultado NREL e em -6 eV para o resultado REL. A inclusão de efeitos SO a desdobra em duas faixas distintas localizadas em aproximadamente -7 eV e -5,5 eV. Portanto, a posição destas faixas, em relação ao topo da faixa de valência, é bastante sensível ao tipo de tratamento teórico utilizado.

A faixa de valência do material é composta por duas faixas de energia. A faixa

de energia mais alta, com largura de aproximadamente 2,5 eV, é composta prioritariamente pelos orbitais $5p_x$ e $5p_y$ do iodo. A faixa do fundo da faixa de valência é formada prioritariamente pelos orbitais ligantes $6s$ do Hg e $5p_z$ do I, enquanto que seus parceiros anti-ligantes constituem o fundo da faixa de condução. Comparando a diferença entre as energias das faixas relativas aos estados ligantes e anti-ligantes, podemos verificar que esta diferença é muito semelhante nos diferentes cálculos e vale aproximadamente 6 eV. Entretanto a posição destas faixas com relação ao topo da faixa de valência varia, modificando o valor do *gap* do material.

Comparando os resultados dos cálculos NREL e REL verificamos que há um deslocamento para energias mais altas da faixa de energia associada aos orbitais $5d$ do Hg e um deslocamento para energias mais baixas das faixas associadas com os orbitais $5s$ do átomo de iodo e das faixas que compõem os fundos das faixas de valência e condução. Desse modo, verificamos que, pelo fato dos orbitais $6s$ do átomo de Hg e $5s$ do átomo de I penetrarem na região próxima de seus respectivos núcleos, precisam ser tratados corretamente incluindo efeitos relativísticos para a determinação da estrutura de faixas do material HgI_2 . No caso dos resultados NREL, o tratamento indevido dos orbitais $5s$ do I e $5d$ e $6s$ do Hg é o responsável pelo tamanho exagerado do *gap* do material: 2,69 eV, valor este maior que o experimental de 2,37 eV, quando se sabe que uma das características dos resultados de cálculos teóricos utilizando a teoria DFT é a de subestimar o valor do *gap*.

Na figura 3.13 apresentamos, novamente, o resultado da estrutura de faixas do HgI_2 obtido com os cálculos utilizando as aproximações GGA-PBE e REL-SO em várias direções de simetria da primeira ZB, juntamente com a densidade de estados.

Figura 3.13: Densidade de estados e estrutura de faixas do HgI₂ utilizando as aproximações GGA-PBE e REL-SO. O zero de energia foi transladado para o topo da faixa de valência (linha pontilhada).

Podemos observar que existe uma grande anisotropia nas faixas de valência e condução, onde a dispersão é da ordem de 1 eV na direção Γ -M e Z-A. Na direção Γ -Z a faixa de valência é praticamente plana.

A análise das características gerais dos resultados da estrutura eletrônica de faixas, obtidos com os cálculos utilizando a aproximação LDA-PW para o termo de exchange e correlação, são similares às de cálculos com aproximação GGA-PBE. Desse modo, não achamos necessário apresentá-los.

Sumarizando, mostramos na tabela III.5 os valores obtidos para o desdobramento spin-órbita, o desdobramento da faixa d do átomo de Hg, a largura da faixa de valência e o *gap* do α -HgI₂, utilizando as aproximações GGA-PBE e LDA-PW, obtidos neste trabalho, juntamente com outros resultados teóricos existentes na literatura.

Tabela III.5: Valores do desdobramento spin-órbita (Δ_0), do desdobramento da faixa d do átomo de Hg (ΔE_d), da largura da faixa de valência (E_{val}) e do gap direto (E_{gap}) do α -HgI₂. Os símbolos NREL, REL e REL-SO representam os resultados dos cálculos não-relativísticos, escalar-relativísticos e escalar-relativístico com inclusão de efeitos de spin-órbita, respectivamente. Todos os valores estão em unidades de eV.

		Δ_0	ΔE_d	E_{val}	E_{gap}
GGA-PBE	NREL			3,74	2,69
	REL			4,54	1,11
	REL-SO	0,10	1,70	4,84	0,83
LDA-PW	NREL			4,40	2,57
	REL			5,12	0,98
	REL-SO	0,27	1,62	5,43	0,56
Turner [2]	LDA-REL-SO	0,2	1,77	4,90	0,52
Chang [3]	LDA-REL			4,0	2,37 ^a
	LDA-REL-SO	0,2		4,5	2,37 ^a
Ahuja [26]	LDA-REL			4,8	1,1
	LDA-REL-SO		2,1	5,3	0,82
Solanki [25]	LDA-REL			4,2	0,95
Experimental [39]		0,199			2,37

^a Parâmetros do pseudopotencial empírico ajustados ao valor do gap experimental

Os valores teóricos apresentados nesta tabela, com exceção dos nossos, provêm de cálculos que usam os parâmetros de rede e as posições atômicas experimentais, ou seja, em nenhum desses trabalhos foi realizada a otimização da geometria do HgI₂.

Os resultados de Turner e Harmon [2] foram determinados pelo método KKR (Korringa-Kohn-Rostoker) sendo que os efeitos spin-órbita foram incluídos com o método LAPW (*Linear Augmented Plane-Wave*).

Chang e James [3] utilizaram um método de pseudopotencial empírico, onde os

parâmetros do potencial foram ajustados de tal forma que o *gap* de energia do material fosse o valor experimental ($E_{gap}=2,37$ eV a 4,2 K) e a estrutura de faixas fosse a mesma obtida por Turner e Harmon [2].

Ahuja e colaboradores [26] utilizaram o método FPLMTO (*Full-Potential Linear Muffin-Tin Orbital*), incluindo efeitos de spin-órbita, enquanto o cálculo mais recente, publicado por Solanki e colaboradores [25], utiliza o método LMTO-ASA (*Linear Muffin-Tin Orbitals - Atomic Sphere Approximation*) e não considera efeitos de spin-órbita.

Analisaremos agora, mais detalhadamente, a formação da estrutura de faixas do HgI₂ estudando a composição de suas densidades de estado total e parciais. A figura 3.14 mostra a densidade de estados do HgI₂ com destaque para a densidade de estados parciais de mercúrio e de iodo, no cálculo GGA-PBE REL-SO.

Podemos observar que as faixas de energia localizadas entre -8 eV e -5 eV apresentam uma densidade de estados onde predomina a contribuição de estados *d* dos átomos de Hg, enquanto que as faixas de energia entre -5 eV e -3 eV (BV1) e entre +1 eV e +3 eV (BC) apresentam uma densidade com caráter predominante dos estados dos átomos de I, com 60% e 80%, respectivamente. A faixa de energia localizada entre -3 eV e o topo da faixa de valência (BV2) é composta por 90% de estados do I e 10% do Hg.

Para efetuarmos uma análise mais detalhada, apresentamos nas figuras 3.15 e 3.16 as densidades de estados parciais de Hg e I, respectivamente, mostrando as contribuições dos orbitais eletrônicos de cada tipo de átomo que compõe o cristal de HgI₂.

Figura 3.14: Densidade de estado total do HgI_2 (curva preta) com as densidades de estado locais do Hg (curva vermelha) e do I (curva azul). Resultados obtidos considerando-se a aproximação GGA-PBE para o termo de exchange e correlação dentro do formalismo quase-relativístico e com inclusão de efeitos de spin-órbita (REL-SO).

A faixa BV1 (chamada de ligante) é composta por estados do Hg, com 70% de caráter s e 30% de caráter d , e por estados do I com 70% de caráter $p_x + p_y$ e 30% de p_z . A faixa BC (chamada de anti-ligante) é composta por estados s do Hg e por estados do I com 50% de caráter $p_x + p_y$ e 50% de p_z .

A faixa BV2 é formada por estados do Iodo com 80% de caráter $p_x + p_y$ e 20% de p_z e por estados do Hg, com 30% de caráter p e 70% de caráter d .

Devido ao fato do átomo de Hg estar coordenado a 4 átomos de I, formando um tetraédro **irregular**, podemos supor, utilizando a idéia de orbitais químicos hibridizados e geometrias moleculares, que as ligações entre Hg e I apresentam híbridos do tipo sp^3 distorcido, sd^3 distorcido, pd^3 , p^3d ou spd^2 , pois todos estes orbitais moleculares

Figura 3.15: Densidades de estado parciais do I evidenciando as contribuições dos estados $p_x + p_y$ e p_z .

Figura 3.16: Densidades de estado parciais do Hg evidenciando as contribuições dos estados s , p e d em diferentes intervalos de energia.

apresentam coordenação quatro.

Para entendermos melhor o tipo de ligação que existe entre os átomos que constituem o cristal de HgI_2 , tanto nos tetraédros irregulares de HgI_4 como entre os planos de átomos de iodo, analisemos as densidades eletrônicas, em vários planos do cristal.

Na figura 3.17 apresentamos esta densidade no plano (100). A densidade eletrônica

do último estado ocupado da faixa de valência, figura 3.17(d), mostra claramente que existe, na região entre os átomos de Hg e I, uma distribuição de carga do tipo d_{yz} , centrada no átomo de Hg, evidenciando que a ligação Hg-I é efetuada através de hibridizações que envolvem orbitais do tipo d . Ao mesmo tempo uma análise da figura 3.17(b) podemos perceber que centrada no átomo de I, existe uma distribuição

Figura 3.17: Densidade eletrônica do cristal α -HgI₂ no plano (100), em unidades de elétrons/Å³. (a) faixa de valência; (b) faixa BV1 (chamada de ligante), que apresenta contribuições dos orbitais s e d dos átomos de Hg e p dos átomos I; (c) faixa BV2, que apresenta contribuições dos orbitais p dos átomos de I e dos orbitais p e d dos átomos de Hg; (d) do estado que compõe o topo da faixa de valência.

de carga do tipo p distorcida e uma do tipo sd centrada no Hg. Por outro lado, a densidade eletrônica da faixa BV2 (figura 3.17(c)) mostra que existe distribuição de carga do tipo pd , centrada no átomo de Hg, e do tipo p_z centrada no átomo de I. A densidade eletrônica de valência mostrada na figura 3.17(a) é a adição das densidades apresentadas nas figuras 3.17(b) e (c).

Observando estas densidades eletrônicas do material neste plano, juntamente com os resultados das densidades de estado apresentados anteriormente, podemos afirmar que a descrição das ligações químicas responsáveis pela estabilização do cristal HgI₂ deve envolver orbitais do tipo d .

Na figura 3.18 estão mostradas as densidades eletrônicas no plano $(1\bar{1}0)$ do cristal, plano este que contém a região intersticial entre camadas adjacentes de HgI₄. Os átomos de Hg assinalados nesta figura não estão contidos no plano da figura sendo que os átomos de iodo pertencem a camadas adjacentes. Na densidade eletrônica dos estados de valência da figura 3.18(a) podemos observar que existe uma distribuição eletrônica entre os átomos de iodo de camadas adjacentes. O estado do topo da faixa de valência, figura 3.18(c), tem uma distribuição de carga que é formada pelas projeções de orbitais do tipo $p_x + p_y$ dos átomos de iodo.

Na figura 3.19 a densidade eletrônica na região intersticial entre planos adjacentes de átomos de iodo é novamente apresentada, mas agora no plano que contém os átomos de iodo rotulados por I₁ e I₃ de acordo com a convenção adotada na figura 3.1.

Nesse plano, novamente, podemos observar que existe uma baixa distribuição de elétrons entre os átomos de iodo situados em camadas adjacentes, evidenciada

separadamente nas densidades das faixas BV1, figura 3.19(b), e BV2, figura 3.19(c). A densidade eletrônica do estado do topo da faixa de valência, mostrada na figura 3.19(d), apresenta projeções de orbitais do tipo p_x dos átomos de iodo situados em ambos os lados do plano da figura.

Tomando o plano (001) do cristal e utilizando a nomenclatura apresentada na figura 3.1, definimos três planos paralelos, um na posição $z = uc$, onde estão lo-

Figura 3.18: Densidade eletrônica do cristal α -HgI₂ no plano $(1\bar{1}0)$, em unidades de elétrons/ $\text{\AA}^3$. (a) faixa BV1; (b) faixa BV2; (c) topo da faixa de valência.

Figura 3.19: Densidade eletrônica do cristal α -HgI₂ no plano diagonal (descrito no texto) que liga átomos de I adjacentes, em unidades de elétrons/Å³. (a) faixa de valência; (b) faixa BV1 (ligante); (c) faixa BV2; (d) estado do topo da faixa BV.

calizados os sítios atômicos dos átomos de I, outro em $z = (u + h/4)c$ e o terceiro em $z = (u + h/2)c$ para observar a variação das densidades eletrônicas nesta região intersticial, a qual descreve a ligação entre átomos de iodo localizados em planos adjacentes. Esta variação pode ser observada na figura 3.20, onde de (a) a (c) estão expostas as densidades eletrônicas de valência e de (d) a (f) as do estado do topo da faixa de valência.

O aspecto mais importante que pode ser observado está nas figuras 3.20(c) e (f),

Figura 3.20: Densidade eletrônica do cristal α -HgI₂ no plano (001), em unidades de elétrons/Å³: (a)-(c) faixa de valência (BV) e (d)-(f) topo da BV. Sendo z a distância entre dois planos adjacentes de átomos de iodo, temos: (a) e (d) $z = 0$; (b) e (e) $z = 1/4$; (c) e (f) $z = 1/2$.

onde estão apresentadas as densidades eletrônicas no plano equidistante dos planos onde se situam os átomos de iodo. Observa-se uma densidade de carga baixa, tanto nos estados que compõem a faixa de valência como no estado que define seu topo. Estes resultados levam à conclusão que a superposição da densidade eletrônica dos orbitais dos átomos de I de diferentes camadas de HgI₄ é muito pequena, nos levando a acreditar que deva existir, então, uma componente de interação do tipo van der Waals (vdW) associada à interação entre camadas no cristal HgI₂.

No que concerne ao tipo de hibridização responsável pela ligação entre os átomos, podemos verificar, de nossos resultados, que há contribuição dos orbitais $p_x + p_y$ e p_z dos átomos de iodo e dos orbitais s e d do Hg na faixa BV1, formando as faixas ligante e anti-ligante que envolvem a faixa BV2, formada pelos estados $p_x + p_y$ e p_z do iodo e pelos orbitais p e d dos átomos de Hg. Estas observações poderiam levar à uma identificação de qual ou quais os tipos de hibridizações ocorrem entre os átomos constituintes do cristal para que ele tenha a estrutura cristalina que apresenta: material composto por camadas e cada camada composta por ligações quase tetraédricas e iônico-covalentes.

Primeiramente, deve haver transferência de cargas dos átomos de I para os átomos de Hg. Com isso, haveria uma hibridização e as ligações entre os átomos de I e de Hg, com coordenação tetraédrica irregular, seriam *covalentes polarizadas*. Esta hibridização envolveria orbitais do tipo s , p e d . Entretanto, não podemos identificar este tipo de hibridização com quaisquer dos tipos de hibridizações orbitais usualmente identificadas em geometrias moleculares. Como as ligações entre os átomos de Hg e I, nas camadas compostas por unidades HgI₄ são polarizadas, elas devem favorecer

uma interação do tipo vdW entre os planos adjacentes de átomos de I. Entretanto, esta ligação deve ser mais forte que no caso do grafite.

Na próxima seção apresentamos o estudo realizado para complementar a caracterização do tipo de interação existente entre camadas adjacentes de HgI_4 .

3.5 Interações entre os planos de iodo adjacentes

Como já mencionado diversas vezes, o cristal $\alpha\text{-HgI}_2$ é um material composto por camadas e possui em cada uma delas um arranjo tal que cada átomo de Hg está coordenado com quatro átomos de I de maneira tetraédrica (*layered material*). Um dos principais problemas na utilização deste material como detector de radiação a temperatura ambiente é a fraca interação entre os planos adjacentes de átomos de I, tornando-o pouco estável mecanicamente. É, portanto, importante entender a interação entre estes planos. Há um forte indício teórico, baseado nos nossos resultados apresentados anteriormente, e experimental de que esta interação seja do tipo van der Waals [40]. Para tentar descrever a interação entre os planos de átomos de I, variamos, no cristal, a distância entre eles sem modificar as estruturas das camadas onde existem as ligações tetraédricas entre os átomos de Hg e de I, mantendo-se fixos o parâmetro a e a geometria dos tetraédros irregulares de HgI_4 . Estes cálculos foram feitos com ambas aproximações GGA-PBE e LDA-PW no esquema escalar-relativístico com inclusão de efeitos SO.

Antes de apresentarmos nossos resultados, descreveremos sucintamente o modelo existente na literatura para explicar estas interações. Segundo Georgeson e Milstein

[41], a probabilidade de ocorrência de deformações plásticas originadas de discordâncias no plano dos átomos de iodo (direção normal ao plano c) é maior do que em outras direções. Isso ocorre devido à fraca interação entre os planos de iodo e à grande distância entre esses planos ($hc = 2,742 \text{ \AA}$). Neste trabalho sobre discordância, eles apresentaram uma investigação sobre as interações entre planos de iodo, para a qual utilizaram um potencial de Lennard-Jones (LJ)(6,12)

$$\phi_{I-I}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (3.26)$$

sendo $\phi_{I-I}(r)$ o potencial associado a um par de átomos de iodo separados por uma distância r e σ e ϵ , constantes empíricas. Assim, a energia por átomo de iodo, é

$$U_{I-I} = \frac{1}{2} \sum_{r_{1j}} \phi_{I-I}(r_{1j}). \quad (3.27)$$

Os parâmetros ϵ e σ foram determinados através da interpolação dos valores obtidos para gases raros, além do fato da derivada da energia potencial ser nula em $r = r_0$ (r_0 é a distância de equilíbrio), ou seja

$$\frac{\partial U_{I-I}}{\partial r} = 0 \quad \text{para} \quad r = r_0 \quad (3.28)$$

Dessa forma, eles determinaram os valores

$$\sigma = 3,69 \text{ \AA} \quad \text{e} \quad \epsilon = 0,0148 \text{ eV} \quad (3.29)$$

Estudamos, preliminarmente, sistemas contendo átomos de Ar, pois o nosso objetivo foi estudar as interações sabidamente fracas entre os átomos de argônio e verificar como são descritas por cálculos utilizando a teoria DFT e a aproximação GGA-PBE para o termo de exchange e correlação. Nas moléculas de gases nobres e nos sólidos

Figura 3.21: Interação entre átomos de Ar na molécula Ar_2 (cálculos GGA-PBE).

moleculares, como o de Ar, os elétrons no átomo se encontram todos emparelhados de modo que não formam ligações covalentes entre si. São as forças atrativas relativamente fracas, forças de van der Waals (vdW) que executam este papel.

É sabido que a molécula Ar_2 possui uma energia de ligação muito pequena que vale 0,012 eV [42]. Para estudar sistemas envolvendo átomos de argônio, fizemos cálculos preliminares da molécula Ar_2 para, então, estudarmos as ligações entre átomos de argônio na estrutura cristalina.

O gráfico que representa a curva da energia de ligação em função da distância entre os átomos de Ar na molécula está mostrada na figura 3.21, onde os dados obtidos foram ajustados ao potencial de Buckingham,

$$U(r) = A \exp(-br) - \frac{C}{r^6}, \quad (3.30)$$

pois este possui um comportamento mais suave quando a distância entre os átomos tende a zero e se ajusta melhor aos nossos dados.

Figura 3.22: Variação da energia total do sistema em função da distância entre os átomos de argônio no cristal. O ajuste foi feito com o potencial (12,6) de Lennard-Jones (equação (3.31)).

O Ar cristalino possui uma célula unitária cúbica de faces centradas (CFC) com um átomo por célula. A configuração de equilíbrio foi obtida ajustando-se os dados para a variação da energia total da célula, com o volume, com a função analítica de Mur-naghan. O parâmetro de rede experimental do cristal de argônio é $a_{exp} = 5,32 \text{ Å}$ [43]. O valor obtido através dos nossos cálculos foi $a_{teo} = 5,45 \text{ Å}$, valor este superestimado em relação ao experimental.

A variação da energia total do sistema com a distância entre os átomos está mostrada na figura 3.22, juntamente com o potencial de LJ (6,12) para a estrutura CFC:

$$U(r) = 2\epsilon \left\{ 12,13188 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - 14,45392 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (3.31)$$

onde r é a distância entre os átomos e no ponto r_0 de mínimo a energia de ligação é

$$U(r_0) = -8,6102\epsilon. \quad (3.32)$$

Os parâmetros ϵ e σ na equação (3.31) foram encontrados após o ajuste do potencial de LJ com os dados calculados, obtendo-se $\epsilon = 0,008$ eV e $\sigma = 3,5$ Å, resultados coerentes com os valores experimentais $\epsilon_{exp} = 0,0104$ eV e $\sigma_{exp} = 3,4$ Å[43].

A energia de ligação entre os átomos de Ar, E_{lig} , obtida através da relação (3.32) é $E_{lig} = 0,07$ eV sendo que o valor experimental é $E_{lig}^{exp} = 0,08$ eV.

Como esperado em cálculos utilizando a aproximação GGA, o valor da energia de ligação está subestimado com relação ao valor experimental e o valor do parâmetro de rede, superestimado. Podemos concluir que este tipo de método consegue descrever razoavelmente bem tanto a molécula Ar_2 como o cristal de Ar.

Cálculos de sólidos com estrutura de camadas, como o HgI_2 , enfrentam o problema de ter de descrever tanto as interações iônico-covalentes, entre os átomos de Hg e I, como as fracas, entre os planos de átomos de I, que devem ser do tipo vdW [8, 40, 41]. A seguir, analisaremos estas interações.

Iniciamos com a estrutura de equilíbrio para o HgI_2 e variamos a distância entre os planos adjacentes de átomos de iodo mantendo fixas as distâncias e ângulos no tetraédro irregular HgI_4 , calculando a energia total do sistema em cada configuração.

Cada ponto do gráfico na figura 3.23 relaciona a energia total da célula unitária com a distância entre os átomos de iodo de planos adjacentes. Não foi possível ajustar, os valores acima obtidos, com o potencial de LJ, pois houve uma grande discrepância, principalmente para grandes distâncias entre os planos de átomos de I. Adotamos, então, um potencial repulsivo exponencial e, para a parte atrativa, um potencial

Figura 3.23: Variação da energia total do HgI₂ com a distância entre planos adjacentes de átomos de iodo.

variando com o inverso da distância elevada à potência d , tal que

$$U(r) = A \exp(-br) - \frac{C}{r^d} \quad (3.33)$$

Os parâmetros A , C , b e d foram determinados por meio do ajuste entre a função potencial adotada e os dados, obtendo-se

$$A = 88,71 \text{ eV}, \quad b = 2,13 \text{ Å}^{-1}, \quad C = 13,54 \text{ eV Å}^d, \quad d = 3,82 \quad \text{e} \quad R_{eq} = 3,3 \text{ Å},$$

onde R_{eq} é a distância de equilíbrio, ou seja, a distância entre as camadas para o qual o potencial é mínimo. Sabe-se que para grandes distâncias entre as camadas a interação de vdW entre planos se comporta com $-C/r^4$ [33, 34]. O valor $d = 3,82$ por nós obtido reproduz convenientemente esta interação entre planos. O valor encontrado para a energia de ligação entre planos de iodo adjacentes no HgI₂ é $E_{lig} = 0,07 \text{ eV}$.

Utilizando a aproximação LDA-PW para o termo de exchange e correlação, seguimos o mesmo procedimento e encontramos

$$A = 130,30 \text{ eV}, \quad b = 2,37 \text{ \AA}^{-1} \quad C = 10,41 \text{ eV \AA}^d, \quad d = 2,78 \quad \text{e} \quad R_{eq} = 2,4 \text{ \AA},$$

sendo o valor da energia de ligação entre planos de iodo $E_{lig} = 0,49 \text{ eV}$. O valor $d = 2,78$ não reproduz convenientemente a interação entre planos.

Os resultados dos nossos cálculos para a molécula Ar_2 e do argônio cristalino estão coletados na tabela III.6, juntamente com os do cristal de HgI_2 .

Tabela III.6: Distância de equilíbrio R_{eq} (em unidades de $\text{\AA}$) e energia de ligação E_{lig} (em unidades de eV) para a molécula Ar_2 , o cristal de argônio e o cristal HgI_2 .

	Ar_2		Ar (CFC)		HgI_2		
	exp. ^a	GGA-PBE	exp. ^b	GGA-PBE	Teo. ^c	GGA-PBE	LDA-PW
R_{eq}	3,78	3,99	3,706	3,84	2,74	3,3	2,4
E_{lig}	0,012	0,006	0,08	0,07	0,127	0,07	0,49

^a Referência [42]

^b Referência [43]

^c Referência [41]

Uma análise desta tabela salienta que a utilização da aproximação GGA-PBE provoca a subestimação dos valores de energia de ligação entre planos, enquanto no uso da LDA-PW este valor é superestimado.

Enquanto que o ajuste da parte atrativa do potencial, da forma expressa na equação (3.33), com nossos dados, forneceu o valor $d \approx 3$ para os cálculos usando a aproximação LDA-PW, este valor é $d \approx 4$ para os cálculos utilizando GGA-PBE, como esperado para descrever interações entre planos de átomos em *layered materials* [33, 34]. Assim, estes resultados, juntamente com as análises realizadas nas seções

anteriores deste capítulo, reforçam a interpretação de que o cristal HgI₂ apresenta interações fracas, do tipo vdW, entre os planos de átomos de iodo, e são convenientemente bem descritas pela DFT com a aproximação GGA-PBE para o termo de troca e correlação.

3.6 Massas Efetivas

Um passo muito importante no estudo das propriedades do HgI₂ é a determinação das massas efetivas de buracos e elétrons do material, uma vez que a baixa condutividade dos buracos é um impecilho à utilização imediata do HgI₂ como detector eficiente de radiação a temperatura ambiente.

Bloch e colaboradores [5] determinaram experimentalmente as massas efetivas dos elétrons e buracos do HgI₂, através da técnica de ressonância ciclotrônica, utilizando cristais com baixa concentração de impurezas. Foi, então, determinada experimentalmente a anisotropia do cristal, através do cálculo das massas efetivas. Segundo os resultados de Bloch e colaboradores, as massas efetivas de buracos na direção c do cristal são aproximadamente o triplo dos valores na direção a , o que indica a forte anisotropia da banda de valência. Já as massas efetivas de elétrons são praticamente as mesmas em ambas as direções.

Para calcularmos as massas efetivas do HgI₂ partimos do pressuposto que as bandas possuem um comportamento aproximadamente parabólico em torno do máximo da banda de valência e do mínimo da banda de condução, que no caso do HgI₂ é no ponto Γ . Utilizando os resultados da estrutura de bandas do material, nas simulações

com GGA-PBE e LDA-PW, ambas REL-SO, utilizamos os autovalores de Kohn-Sham em torno do ponto Γ e determinamos as massas efetivas.

A massa efetiva é definida pela equação

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)_{\mu\nu} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \epsilon(k)}{\partial k_\mu \partial k_\nu}, \quad (3.34)$$

onde m^* representa a massa efetiva e ϵ a energia da banda em função do vetor de onda k .

Procedendo dessa maneira, a partir dos nossos resultados da estrutura eletrônica, utilizamos a variação dos autovalores de Kohn-Sham $\epsilon(k)$ em uma pequena região não maior que 5% ao redor do ponto Γ e ajustamos a função

$$\epsilon(k) = \epsilon_0 + \alpha k^2. \quad (3.35)$$

Associando as equações (3.34) e (3.35), temos

$$\frac{\partial^2 \epsilon(k)}{\partial k^2} = \frac{\hbar^2}{m^*} = 2\alpha. \quad (3.36)$$

Assim, pode-se determinar α a partir do ajuste do polinômio dado pela expressão (3.35) e, conseqüentemente, determinar as massas efetivas paralelas, direção Γ -Z da ZB, e perpendiculares, direção Γ -M da ZB, ao eixo c de simetria. Os valores obtidos para as massas efetivas, tanto de buracos quanto de elétrons, na direção Γ -X da ZB são muito semelhantes aos obtidos para a direção Γ -M, mostrando uma isotropia destas quantidades na direção perpendicular ao eixo c do cristal.

Os resultados dos valores das massas efetivas de elétrons e buracos do cristal HgI_2 , em unidades da massa de repouso do elétron, estão apresentados na tabela

III.7. Apresentamos, também os resultados teóricos obtidos com a aproximação LDA REL-SO e valores experimentais.

Tabela III.7: Valores das massas efetivas de elétrons e buracos do cristal HgI₂, em unidades da massa de repouso do elétron ($m_o=9,10956\times 10^{-31}$ kg).

	GGA-PBE	LDA-PW	exp. [5]	teórico [3]	teórico [2]
$m_e^{\parallel}$	0,24	0,20	0,25	0,30	0,15
$m_e^{\perp}$	0,18	0,15	0,29	0,22	0,11
$m_h^{\parallel}$	1,08	0,72	1,72	1,02	0,78
$m_h^{\perp}$	0,31	0,45	0,56	0,59	0,18

Podemos perceber a diferença entre os nossos valores das massas efetivas calculadas dentro da aproximação GGA e LDA, mostrando que a estrutura eletrônica de faixas do sistema obtida com GGA é melhor que aquela com LDA.

Os resultados de Turner e Harmon [2] foram feitos com o método KKR e dentro da aproximação LDA, além de levar em consideração efeitos relativísticos e spin-órbita. A principal diferença entre os nossos cálculos e os de Turner e Harmon é que os nossos resultados foram obtidos com otimização da geometria. Comparando-os com os nossos valores, obtidos com a aproximação LDA, percebemos que esta otimização de geometria é muito importante, pois nossos valores estão muito mais compatíveis com os valores experimentais, enquanto que os deles subestimam todas as grandezas e em especial os valores das massas efetivas dos buracos.

Os nossos resultados com GGA se aproximam bastante dos de Chang e James [3], que utilizaram um pseudopotencial empírico ajustado aos valores experimentais do

gap de energia do cristal. Comparando ambos com os dados experimentais, percebemos que as maiores diferenças estão nos valores das massas efetivas dos buracos. Entretanto, podemos argumentar que os cristais de HgI_2 , em geral, possuem defeitos, os quais podem influenciar consideravelmente na mobilidade dos portadores, principalmente de buracos, dando origem aos grandes valores apresentados [5].

Embora não haja concordância total, nossos resultados concordam no que diz respeito à baixa mobilidade dos portadores, principalmente dos buracos, explicando os problemas com a eficiência da detecção de radiação nos detectores construídos com este material.

Podemos também observar que os valores das massas efetivas nas direções paralelas ao eixo c do cristal são maiores do que na direção perpendicular. Esse comportamento está associado à baixa densidade de cargas entre os planos de iodo, prejudicando a mobilidade dos portadores nessa direção.

3.7 Propriedades Ópticas do HgI_2

Uma vez que a principal aplicação do HgI_2 é como detector de radiação, precisamos compreender as transições ópticas que ocorrem no material. Alguns artigos teóricos trataram as propriedades ópticas do HgI_2 , porém apenas qualitativamente [3, 44]. Pequenas variações na estrutura de bandas do material podem afetar a sua função dielétrica. Como nossos cálculos foram feitos usando um método que leva em consideração todos os elétrons do sistema (*all electron*), podemos considerá-lo mais preciso do que os trabalhos teóricos anteriores. Utilizamos para o termo de exchange

e correlação a aproximação GGA-PBE, tratando os elétrons de valência na aproximação escalar-relativística (REL). Efeitos de spin-órbita não foram incluídos já que não são relevantes na determinação da função dielétrica do material.

Um dos primeiros trabalhos sobre as propriedades ópticas do HgI₂ foi realizado por Kanzaki e Imai [39] em 1972. Neste estudo, eles investigaram picos de absorção como resposta à incidência de feixes de luz com energias entre 2 e 6 eV. Apesar de utilizarem um material policristalino, foi assumido que o material era puro o suficiente de tal forma a não sofrer influência de defeitos. Na análise de seus resultados, foi suposto que o HgI₂ era um cristal iônico e que as transições ópticas deveriam ser $\Gamma - \Gamma$, ou seja, foi assumido que o espectro de absorção estava relacionado com transições entre os níveis de valência p do átomo iodo e os níveis de condução s do átomo Hg, considerando os efeitos de spin-órbita (SO) como de fundamental importância para explicar seus resultados. No entanto, suas análises foram baseadas assumindo uma estrutura tetragonal de corpo centrado para o material quando, hoje em dia, sabe-se que a célula unitária do HgI₂ é tetragonal simples. Segundo os autores, a diferença de 0,199 eV entre os dois níveis mais altos ocupados, em Γ , deveria estar associada ao campo cristalino do HgI₂ e não aos efeitos de spin-órbita, como é aceito atualmente.

Anedda e colaboradores [45] determinaram experimentalmente a função dielétrica com o intuito de estudar as propriedades ópticas do HgI₂. Em seus experimentos, abrangendo o intervalo de energia entre 2 e 10 eV, foi emitido um feixe de luz não polarizada com incidência quase normal à superfície do cristal, garantindo um campo elétrico perpendicular ao eixo c do HgI₂. A função dielétrica foi, então, obtida indiretamente através das transformações de Kramers-Kronig da função reflectibilidade.

Figura 3.24: Parte imaginária da função dielétrica do $\alpha\text{-HgI}_2$. A curva em preto representa os resultados experimentais [45] e a curva em vermelho representa os nossos resultados.

Na figura 3.24 estão apresentados os nossos resultados para a parte imaginária da função dielétrica (curva vermelha), obtidos conforme a metodologia apresentada no apêndice B, e os resultados experimentais [45].

Nossos resultados estão coerentes com os experimentais, mostrando os dois picos separados por aproximadamente 3 eV e se considerarmos um deslocamento de modo a corrigir o valor do *gap*, as posições dos picos estão compatíveis com os resultados experimentais. No entanto, embora as posições dos picos estejam coerentes, há uma característica nos dados obtidos experimentalmente que não foi observada nos resultados teóricos, ou seja, no gráfico obtido experimentalmente aparece um pico intenso na região em torno de 2,3 eV que não foi observado por nenhum método teórico. Acreditamos que este pico pode estar associado à presença de defeitos no material. Porém, a qual defeito (ou impureza) devemos associá-lo? Discutiremos este ponto no capítulo 5, onde apresentamos os resultados das propriedades ópticas da vacân-

cia de iodo em HgI₂. No momento, continuemos com a descrição das propriedades associadas às transições ópticas no cristal perfeito.

Na figura 3.25 são apresentadas a parte imaginária da função dielétrica nas direções paralela ($\epsilon_{\parallel}$) e perpendicular ($\epsilon_{\perp}$) ao eixo c do cristal. Podemos verificar que existe uma anisotropia com relação à resposta do material nas duas diferentes direções em que é aplicado o campo elétrico.

A isotropia observada nas propriedades ópticas revela que praticamente não há diferenças na resposta do cristal a um estímulo por ondas eletromagnéticas aplicadas em diferentes direções.

Para analisarmos quais transições ópticas predominantes são responsáveis pela função dielétrica do material, analisemos, por exemplo, a da parte imaginária da constante dielétrica do HgI₂ na direção perpendicular ao eixo c , que está mostrada

Figura 3.25: Parte imaginária da constante dielétrica do HgI₂ nas direções paralela (curva vermelha) e perpendicular (curva preta) ao eixo c do cristal.

na figura 3.26, onde a curva preta representa a função total.

A curva vermelha, que destaca o pico a energias mais baixas, ocorre por excitação dos elétrons da faixa de energia que compõe a banda BV2 para a primeira faixa de energia da banda de condução (anti-ligante) e o pico a energias mais altas, curva azul, ocorre por excitação dos elétrons da banda BV2 para a segunda faixa de energia da banda de condução. Essas transições são as predominantes no cristal.

A partir da parte imaginária da função dielétrica e das relações de Kramers-Kronig (Apêndice B), obtivemos a parte real da função dielétrica do HgI_2 , a qual está apresentada na figura 3.27.

Figura 3.26: Evidência das transições ópticas responsáveis pela parte imaginária da função dielétrica. A curva em preto representa a parte imaginária da função dielétrica na direção perpendicular ao eixo c ; destacadas, em vermelho, as transições dos elétrons da banda de valência de mais alta energia (BV2) para a banda que compõe o fundo da banda de condução; destacadas, em azul, as transições dos elétrons da banda BV2 para a segunda banda de condução.

Figura 3.27: Parte real da função dielétrica do HgI₂ para incidência paralela (curva vermelha) e perpendicular (curva preta) ao eixo c .

Os valores da constante dielétrica do HgI₂ que obtivemos foram $\epsilon_{\parallel}(0) = 6,0$ e $\epsilon_{\perp}(0) = 5,9$ enquanto os resultados experimentais, tanto para incidência paralela quanto perpendicular ao eixo c , são praticamente iguais, valendo $\epsilon(0) = 4,0$ a 200 K, permanecendo aproximadamente constantes para temperaturas abaixo de 210 K [46]. Os resultados apresentados na figura 3.27 evidenciam, novamente, a isotropia das propriedades ópticas do HgI₂. As diferenças entre as funções dielétricas (parte imaginária) nas direções paralela e perpendicular ao eixo c são pequenas em todo o espectro de energia, principalmente para baixas energias, onde as duas curvas praticamente se confundem, mostrando um acordo muito bom com os dados experimentais.

Capítulo 4

Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Ópticas do ZnI_2

Há na literatura poucos estudos sobre o ZnI_2 tetragonal [13, 14, 15], com estrutura cristalina análoga à do α - HgI_2 . Assim, além de ser uma importante fonte de estudo em potencial devido às particularidades de sua estrutura e às possíveis aplicações, podemos comparar algumas de suas propriedades às do HgI_2 . Além disso, podemos verificar a possibilidade de associar seu *gap* largo ($E_g = 4,75$ eV a 0 K) ao alto número atômico dos elementos que compõem o HgI_2 para formar a liga $\text{Hg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{I}_2$. A proposta é que, assim como no material CdZnTe (CZT), o zinco possa melhorar as propriedades de detecção quando em conjunto com o HgI_2 , principalmente no que diz respeito ao aumento da mobilidade dos portadores de carga e da rigidez do material. Realizamos para o ZnI_2 os cálculos dentro da mesma metodologia empregada para o HgI_2 , inclusive a completa otimização da geometria, da mesma maneira que o fizemos para o HgI_2 . Este é, portanto, o primeiro estudo teórico consistente sobre as

propriedades do ZnI₂, através de cálculos de primeiros princípios.

4.1 Propriedades Estruturais

Os parâmetros utilizados para este cálculo foram $RKM = 9,0$ e os raios das esferas atômicas foram $R_{\text{Zn}} = 2,2$ u.a. e $R_{\text{I}} = 2,5$ u.a.. A integração na ZB foi realizada com uma rede de $(6 \times 6 \times 2)$ pontos k . Os cálculos foram realizados com a aproximação GGA-PBE para o termo de exchange e correlação.

Utilizaremos a mesma notação adotada no capítulo anterior para os parâmetros de rede e internos, para as distâncias de ligação e ângulos entre ligações, como mostrados na figura 3.5 do capítulo anterior.

A curva da figura 4.1 está apresentando a variação da energia total do ZnI₂ em função do volume da célula unitária ajustada pela equação de estado de Murnaghan. Os valores para os parâmetros estruturais do ZnI₂ foram: $a = 4,23$ Å, $c = 14,33$ Å e $u = 0.133$, valores estes apresentados na tabela IV.1, juntamente com os de θ_1 , θ_2 , d_1 , d_2 , d_3 e d_4 . Experimentalmente existem somente valores para os parâmetros a e c da rede.

Os valores obtidos para os parâmetros a e c do ZnI₂, na estrutura cristalina do

Tabela IV.1: Parâmetros estruturais do cristal ZnI₂ calculados utilizando a aproximação GGA-PBE para o termo de exchange e correlação e valores experimentais. Os parâmetros de rede e as distâncias d_i estão em unidades de Å.

	a (Å)	c (Å)	u	h	θ_2	θ_1	d_1	d_2	d_3	d_4
GGA	4,23	14,33	0,113	0,274	111,67°	105,15°	2,66	4,23	4,41	4,94
exp.[13]	4,34	11,80

Figura 4.1: Variação da energia total, por átomo, (ΔE) do ZnI_2 em função do volume da célula unitária utilizando a aproximação GGA-PBE. Os asteriscos correspondem aos valores calculados e a linha contínua ao ajuste destes com a expressão de Mur-naghan.

$\alpha\text{-HgI}_2$, merecem uma observação particular. Como mencionado anteriormente, cálculos usando a aproximação GGA para o termo de exchange e correlação levam a valores para os parâmetros de rede sistematicamente maiores que os experimentais. Encontramos que os parâmetros c e a são 21% maior e 3% menor que o determinado experimentalmente [13]. A superestimativa em 21% para o parâmetro c pode ser pensada como proveniente da má descrição da interação entre planos adjacentes de átomos de iodo. Assim como para o cristal HgI_2 , as regiões intersticiais entre estes planos de átomos de iodo possui densidade eletrônica baixa, onde cálculos baseados na DFT não são precisos. Os valores apresentados na tabela IV.1 prevêem um valor para a distância entre estes planos (hc) de 3,9 $\text{\AA}$ enquanto que para o HgI_2 é de 2,9 $\text{\AA}$. Este comportamento de superestimar o valor para a distância entre os planos em

materiais compostos por camadas é típico de cálculos utilizando a teoria DFT.

4.2 Constantes Elásticas do ZnI₂

Como forma de análise da resposta do material a estímulos externos, passamos a estudar as propriedades elásticas do ZnI₂. O mesmo procedimento adotado para a determinação das constantes elásticas do HgI₂, que está apresentado no apêndice C, foi utilizado para o ZnI₂, uma vez que esse material possui uma estrutura tetragonal simples. A figura 3.10 do capítulo anterior ilustra as deformações às quais o ZnI₂ está sujeito, informando a simetria do sistema relacionada a cada configuração.

Os nossos resultados para tais constantes estão apresentados na tabela IV.2, a qual apresenta, também, para comparação, os valores das constantes para o HgI₂, resultados estes obtidos com cálculos utilizando a aproximação GGA-PBE para o termo de exchange e correlação.

Tabela IV.2: Valores das constantes elásticas C_{ij} dos cristais ZnI₂ e α -HgI₂, obtidos nesse trabalho, em unidades de Mbar.

	ZnI ₂	HgI ₂
C_{11}	0,43	0,44
C_{12}	0,15	0,03
C_{13}	0,39	0,19
C_{33}	0,47	0,33
C_{44}	0,04	0,05
C_{66}	0,03	0,02

Podemos observar dos valores expostos na tabela IV.2 que as constantes elásticas do ZnI_2 apresentam a tendência $C_{66} < C_{44} < C_{12} < C_{13} < C_{11} < C_{33}$, semelhante aos nossos resultados para o HgI_2 , invertendo somente a ordem entre os valores de C_{11} e C_{33} e C_{44} e C_{12} . Esta tendência mostra que a similaridade entre os cristais de HgI_2 e ZnI_2 não é somente em termos estruturais, mas também no que se refere às ligações entre os planos de átomos de iodo, diferindo de comportamento na resposta do material a uma compressão paralela ao eixo c do cristal.

O cálculo do valor do *bulk modulus* do ZnI_2 foi efetuado similarmente como descrito no capítulo anterior para o HgI_2 . Utilizando as equações 3.24 e 3.25, obtem-se os limites superior e inferior dessa grandeza, respectivamente. A tabela IV.3 apresenta estes valores para os cristais de ZnI_2 e HgI_2 assim, como o valor do *bulk modulus* determinado através do ajuste da equação de estado de Murnaghan com o comportamento de $E \times V$, mostrado na figura 4.1.

Comparando os resultados obtidos para os dois materiais, podemos concluir que a introdução de Zn no HgI_2 para a formação da liga não melhora as propriedades de estabilidade do material.

Tabela IV.3: Valores do *bulk modulus* B , em unidades de Mbar, do cristal ZnI_2 . B_{EM} é o valor obtido através do ajuste da curva $E \times V$ com a equação de estado de Murnaghan; B_{LS} é o limite superior para o valor do *bulk modulus* obtido pela equação (3.24); B_{LI} é o limite inferior para o valor do *bulk modulus* obtido pela equação (3.25); $\bar{B}$ é a média dos três valores anteriores.

	B_{EM}	B_{LS}	B_{LI}	$\bar{B}$
ZnI_2	0,25	0,35	0,24	$0,28 \pm 0,06$
HgI_2	0,22	0,23	0,17	$0,21 \pm 0,06$

4.3 Propriedades Eletrônicas

Uma vez que os átomos de Zn e Hg pertencem à mesma coluna da tabela periódica e, portanto, possuem configuração de valência semelhante, esperamos que o ZnI₂ e o HgI₂ possuam estrutura de faixas também semelhantes. Para os cálculos das propriedades eletrônicas do ZnI₂ os estados de valência foram tratados com a aproximação escalar-relativística e com efeitos de spin-órbita.

Na figura 4.2, são apresentados os resultados das estruturas de faixas do ZnI₂ obtidos com os cálculos PBE-GGA e REL-SO, em várias direções de alta simetria da primeira IBZ, juntamente com os resultados da densidade de estados. Podemos constatar a semelhança entre os resultados obtidos para os dois cristais através da comparação da figura 4.2 com a figura 3.13 do capítulo anterior. A dispersão nas faixas que compõem o topo da valência da estrutura de faixas do ZnI₂ é maior do que no HgI₂ e seu valor é de aproximadamente 1,5 eV nas direções Γ -M e Z-A. Na direção Γ -Z praticamente não ocorre dispersão.

Para o ZnI₂, a faixa de energia mais profunda localizada em aproximadamente -12 eV está relacionada com os orbitais 5s dos átomos de iodo. Os orbitais 3d dos átomos de Zn compõem a faixa de energia localizada em aproximadamente -6,5 eV desdobrando-se em duas localizadas em -6,6 eV e -6,2 eV quando efeitos de spin-órbita são levados em consideração. Esse desdobramento é menos acentuado que no HgI₂, como esperado.

A faixa de valência com energia mais alta está relacionada com os orbitais p_x e p_y dos átomos de iodo, e possui largura de aproximadamente 3 eV. A faixa do fundo da faixa de valência é composta por orbitais ligantes s do zinco e p_z do iodo, enquanto

Figura 4.2: Densidade de estados e estrutura de faixas do ZnI_2 utilizando as aproximações GGA-PBE e REL-SO. O zero de energia foi transladado para o topo da faixa de valência (linha pontilhada).

que os anti-ligantes constituem o fundo da faixa de condução. A distância entre os estados ligantes e anti-ligantes é de aproximadamente 7 eV.

Na tabela IV.4 são apresentados os valores obtidos para o desdobramento da faixa d do átomo de zinco, a largura da faixa de valência e o *gap* do ZnI_2 . Não há resultados na literatura com os quais possamos comparar os nossos.

Analisando a tabela IV.4, podemos verificar que o desdobramento spin-órbita (Δ_0), no caso do cristal de ZnI_2 , é semelhante ao do HgI_2 , assim como a largura da faixa de valência, que está relacionada com os estados p do átomo de iodo. Já o desdobramento dos níveis d (ΔE_d) do Zn é bastante menor do que o do HgI_2 , como esperado. O desdobramento dos níveis d do Zn é 0,35 eV, que é bastante inferior ao

Tabela IV.4: Valores do desdobramento spin-órbita (Δ_0), do desdobramento da faixa d do átomo de Zn (ΔE_d), da largura da faixa de valência (E_{val}) e do gap direto (E_{gap}) do ZnI_2 , juntamente com os obtidos para o $\alpha\text{-HgI}_2$. Todos os valores estão em unidades de eV.

	Δ_0	ΔE_d	E_{val}	E_{gap}
ZnI_2	0,11	0,35	4,90	2,12
HgI_2	0,10	1,70	4,84	0,83

de 1,7 eV dos níveis d do Hg. A figura 4.3 mostra um detalhe da densidade de estados dos níveis d do Zn, com enfoque para o desdobramento SO.

O valor obtido para gap de 2,12 eV é inferior ao valor experimental de 4,75 eV [14], como esperado, uma vez que os cálculos foram feitos dentro da teoria DFT. O valor do gap de energia sem levar em consideração os efeitos de spin-órbita é de 2,41 eV, superior ao valor com SO. Esse resultado mostra a influência dos efeitos SO no

Figura 4.3: Densidade de estados dos níveis d do Zn, mostrando o desdobramento devido aos efeitos de spin-órbita.

Figura 4.4: Densidade eletrônica do estado que compõe o topo da faixa de valência, no plano (100), unidades de elétrons/ $\text{\AA}^3$. (a) cristal ZnI₂ (b) cristal HgI₂.

valor do *gap* do material.

Para investigar mais detalhadamente as possíveis interações entre os átomos de zinco e iodo no cristal ZnI₂, vamos analisar as densidades eletrônicas em alguns planos do cristal.

A figura 4.4 apresenta a densidade eletrônica, no plano (100), do estado que compõe o topo da faixa de valência dos cristais de ZnI₂ e de HgI₂.

Podemos verificar que praticamente não há diferença entre os dois resultados, mostrando que as ligações no tetraédro irregular são as mesmas em ambos os materiais. A distribuição de carga do tipo d_{yz} centrada no átomo de Hg no cristal de

HgI_2 está presente no átomo de Zn no cristal ZnI_2 e, portanto, podemos dizer que as mesmas hibridizações envolvem orbitais do tipo d no ZnI_2 .

Foi também obtida a densidade eletrônica do topo da faixa de valência no plano $(1\bar{1}0)$, a qual está apresentada na figura 4.5, juntamente com a densidade eletrônica do HgI_2 .

Podemos verificar, através da figura 4.5, que as ligações entre os átomos de iodo

Figura 4.5: Densidade eletrônica do estado que compõe o topo da faixa de valência, no plano $(1\bar{1}0)$, em unidades de elétrons/Å³. (a) cristal HgI_2 (b) cristal ZnI_2 .

de planos adjacentes no cristal ZnI_2 possuem praticamente o mesmo comportamento observado no cristal HgI_2 . Já a ligação entre os átomos de iodo pertencentes ao mesmo tetraédro irregular possui maior concentração de carga no ZnI_2 do que no HgI_2 . Isso pode ser um indicativo de uma menor influência das ligações entre os planos de átomos de iodo nas ligações entre Hg e I no HgI_2 do que entre Zn e I no ZnI_2 . Esse resultado sugere uma maior interação entre os planos de iodo no HgI_2 do que entre os planos de iodo no ZnI_2 . Esse fato tem como consequência o maior valor do parâmetro c obtido para o ZnI_2 .

4.4 Interações entre os planos de iodo adjacentes.

Com o intuito de estudar o comportamento das interações entre os planos de iodo no ZnI_2 , procedemos da mesma forma que para o HgI_2 . Para isso, provocamos a variação da distância entre os planos de iodo, mantendo fixas as distâncias e ângulos no tetraédro ZnI_4 , e calculamos a energia total do sistema em cada configuração. A figura 4.6 representa o comportamento da energia do sistema em função da distância entre planos de iodo no cristal ZnI_2 . Ajustando os dados obtidos com a expressão do potencial (3.33), descrita no capítulo anterior, obtivemos os valores

$$A = 13,29 \text{ eV}, \quad b = 2,06 \text{ \AA}^{-1}, \quad C = 3,03 \text{ eV \AA}^d, \quad d = 4,32 \quad \text{e} \quad R_{\text{eq}} = 3,83 \text{ \AA},$$

com os quais obtivemos para a energia de ligação $E_{\text{lig}} = 0,004 \text{ eV}$.

Os resultados obtidos para o ZnI_2 , junto com os do HgI_2 estão apresentados na tabela IV.5.

Figura 4.6: Interação entre camadas de ZnI_4 no cristal ZnI_2 .

Podemos perceber que a energia de ligação entre os planos de iodo no cristal ZnI_2 é menor que no HgI_2 , o que se deve à maior distância entre esses planos no ZnI_2 , conforme resultados apresentados na tabela IV.1. Além disso, podemos verificar que, embora a energia de ligação não seja muito bem definida, devido à precisão do cálculo e limitações dos métodos empregados, o sistema é ligado, mesmo para o cálculo utilizando a aproximação GGA-PBE, que subestima a energia de ligação. Verificamos, também, com esses cálculos que, como esperado, a energia de ligação

Tabela IV.5: Distância de equilíbrio d_{eq} e energia de ligação E_{lig} para os cristais ZnI_2 e HgI_2 . Ambos resultados foram obtidos com a utilização da aproximação GGA-PBE para o termo de exchange e correlação.

	ZnI_2	HgI_2
d_{eq} (Å)	3,83	3,29
E_{lig} (eV)	0,004	0,07

entre os planos de iodo no ZnI_2 é mais fraca do que no HgI_2 . Esse resultado já foi observado na discussão da estrutura eletrônica do ZnI_2 .

O ajuste da parte atrativa do potencial, da forma expressa na equação (3.33) do capítulo 3, com nossos dados, forneceu o valor $d \approx 4$, como esperado para descrever interações entre planos de átomos [33, 34]. Assim, estes resultados, juntamente com as análises realizadas nas seções anteriores deste capítulo, reforçam a interpretação de que o cristal ZnI_2 , assim como o HgI_2 , apresenta interações fracas, do tipo vdW, entre os planos de átomos de iodo, e são convenientemente bem descritas pela teoria DFT com a aproximação GGA-PBE para o termo de troca e correlação.

4.5 Massas Efetivas

O cálculo das massas efetivas dos elétrons e buracos do ZnI_2 foi realizado dentro do mesmo procedimento adotado para o HgI_2 e descrito na seção 3.2 do capítulo 3. Os resultados obtidos para as massas efetivas de elétrons e de buracos do cristal ZnI_2 estão apresentados na tabela IV.6, juntamente com aqueles obtidos para o HgI_2 ,

Tabela IV.6: Massas efetivas de elétrons e buracos do cristal ZnI_2 e do HgI_2 , em unidades da massa de repouso do elétron ($m_o = 9,10956 \times 10^{-31}$ kg).

	ZnI_2	HgI_2
$m_e^{\parallel}$	0,38	0,24
$m_e^{\perp}$	0,24	0,18
$m_h^{\parallel}$	2,85	1,08
$m_h^{\perp}$	0,55	0,31

Verificamos, portanto, que as massas efetivas, tanto de elétrons quanto de buracos do ZnI₂ são maiores do que as do HgI₂. Isso significa que a mobilidade dos portadores no cristal de ZnI₂, principalmente dos buracos é menor ainda do que no HgI₂. Este resultado mostra que a formação da liga Hg_{1-x}Zn_xI₂ não melhoraria as propriedades do material já que diminuiria a mobilidade dos portadores de carga.

A comparação com os resultados obtidos para o HgI₂ nos mostra que, de fato, a intensidades das ligações entre os planos de átomos de iodo influenciam fortemente na baixa mobilidade dos buracos. Esse fato pode ser comprovado pelo resultado da massa efetiva de buracos na direção paralela ao eixo c ($m_h^{\parallel}$).

4.6 Propriedades Ópticas do ZnI₂

Seguindo a metodologia apresentada no apêndice B, obtivemos as propriedades ópticas do ZnI₂, onde no gráfico apresentado na figura 4.7 é mostrada a parte imaginária da função dielétrica, tanto para uma incidência perpendicular ($\epsilon_{\perp}$) de radiação eletromagnética quanto para uma incidência paralela ($\epsilon_{\parallel}$) ao eixo c do cristal.

Analisando a figura 4.7, podemos verificar que, assim como no HgI₂, não há uma clara anisotropia entre as respostas do material nas diferentes direções de aplicação do campo elétrico. Podemos dizer que não há uma direção preferencial para que ocorram as transições ópticas no material.

O resultado apresentado nesse gráfico indica que os picos são gerados pelas mesmas transições entre as duas diferentes faixas de energia que compõem a banda de valência do ZnI₂, como o eram para o HgI₂. De fato, os responsáveis pelo pico a energias mais

Figura 4.7: Componentes da parte imaginária da constante dielétrica do ZnI_2 nas direções paralela (curva vermelha) e perpendicular (curva preta) ao eixo c do cristal.

baixas são as excitações dos elétrons da faixa de energia que compõe a banda BV2 para a primeira faixa de energia da banda de condução (anti-ligante) e o pico a energias mais altas, ocorre por excitação dos elétrons da banda BV2 para a segunda faixa de energia da banda de condução. Essas transições são as predominantes no cristal, da mesma forma que para o HgI_2 .

Uma outra característica da figura 4.7 é a definição dos picos. Enquanto os picos são bem definidos no caso do HgI_2 , para o ZnI_2 essa distinção não é bem acentuada, evidenciando que para o ZnI_2 a diferença de energia entre as duas faixas de energia que compõem a banda de condução é menor que no HgI_2 .

Na figura 4.8, estão apresentadas as componentes da parte real da função dielétrica do ZnI_2 , tanto paralela quanto perpendicular ao eixo c . Esses resultados foram obtidos a partir da função dielétrica imaginária e das relações de Kramers-Kronig, mostradas

no apêndice B.

Figura 4.8: Parte real da função dielétrica do ZnI_2 para incidência paralela (curva vermelha) e perpendicular (curva preta) ao eixo c .

Podemos perceber, desta figura, que o material não demonstra grande anisotropia, coerente com o gráfico da parte imaginária da função dielétrica. As diferenças entre as componentes paralela e perpendicular são pequenas para baixas energias. Destes resultados obtemos que os valores das constantes dielétricas são $\epsilon(0) = 4,4$ e $\epsilon(0) = 4,3$, para incidência perpendicular e paralela dos feixes, respectivamente.

Capítulo 5

Defeitos em HgI₂

5.1 Introdução

Para que o cristal de HgI₂ seja utilizado como detector de raios X e γ , são necessários cristais que contenham o mínimo de defeitos, exigindo que o crescimento do material seja feito com muito controle. Uma vez que o HgI₂ é um material composto por camadas, por isso chamado de *layered material*, ele possui uma alta plasticidade. Devido às dificuldades de controle durante o crescimento, os cristais utilizados são impuros, não estequiométricos e possuem deformações plásticas [4,9-11]. Durante o crescimento do HgI₂ podem ser formadas além da fase vermelha (α), estável, as fases laranja, metaestável, e amarela (β), estável acima de 127 °C até o ponto de fusão [12]. Essas fases, quando em conjunto, podem criar defeitos intrínsecos e discordâncias, que podem atuar no armadilhamento de portadores de carga. No entanto, medidas utilizando a técnica DSC (*differential scanning calorimetry*) levaram à conclusão de que todas as fases se concentram na superfície do cristal, a menos da fase α , que é

predominante no seu interior, até a temperatura de 127 °C, quando a fase β passa a predominar [12]. Além disso, há indícios de que não somente as fases laranja e amarela se concentram na superfície, como também há uma alta concentração de defeitos na superfície do HgI_2 . Variações de estequiometria, em relação à ideal, são responsáveis pela origem de defeitos pontuais, tais como vacâncias de Hg e de I que, por sua vez, podem ser responsáveis por centros armadilhadores de elétrons e de buracos. Alguns trabalhos de fotoluminescência (PL) [44, 47, 48] mostram que pode haver maior concentração de Hg na superfície do HgI_2 , o que se deve à maior perda de I em comparação à de Hg devido à maior pressão de vapor do iodo.

Alguns dopantes, em concentrações adequadas, podem melhorar as condições de detecção por reduzirem a mobilidade das discordâncias. Podem ser formadas atmosferas de defeitos pontuais estáveis ou aglomerados de impurezas em torno das regiões sujeitas a discordâncias. Porém, o dopante adequado não deve introduzir defeitos que gerem níveis profundos na região de energia proibida do cristal (*gap*), para evitar a criação de armadilhas de portadores de cargas. Uma tentativa para diminuir a concentração de impurezas foi a síntese direta a partir dos elementos constituintes do HgI_2 . No entanto, embora diminua, de fato, a concentração de impurezas, ocorre a não estequiometria, com excesso principalmente de Hg [12]. Tanto as impurezas quanto os defeitos intrínsecos devem ser controlados durante o processo de crescimento do cristal para construção de um detector com melhor desempenho [47]. Da mesma forma, o processo de purificação pode provocar o aumento na concentração de defeitos intrínsecos.

Com o intuito de verificar a origem dos defeitos no HgI_2 , foram feitos vários

estudos experimentais, principalmente sobre a correlação entre a concentração de defeitos e o desempenho do cristal como detector. Em experimentos utilizando PL foram observados picos na região de 5320 Å, que foram associados a vacâncias de Hg [47, 48], enquanto um outro pico, em 5600 Å foi associado a vacâncias de iodo [49]. Por outro lado, Akopyan *et al.* [44], utilizando o mesmo procedimento e efetuando medidas de PL, associaram as emissões PL em 5600 Å com vacâncias de mercúrio. A conclusão de Akopyan e colaboradores foi a associação de níveis profundos no *gap* do material com vacâncias de Hg, relacionados com o pico em 5600 Å. Portanto, há uma clara discordância sobre a origem dos centros recombinadores e, conseqüentemente, da baixa mobilidade de portadores de cargas no HgI₂, uma vez que ora os picos em 5600 Å foram associados a vacâncias de iodo, ora a vacâncias de Hg.

Medidas experimentais utilizando as técnicas de correntes estimuladas por fótons (PSC - *Photon Stimulated Current*) e por temperatura (TSC - *Thermally Stimulated Current*) [50-52] mostraram a presença de níveis armadilhadores de elétrons em 0,10 e 0,31 eV e de buracos em 0,15 e 0,59 eV, para amostras crescidas pela técnica PCG (*Polymer-controlled Growth*), sendo o nível em 0,59 eV associado a níveis profundos devido a vacâncias de I.

Em um estudo sobre a condutividade do HgI₂, como função da temperatura [53], foram apresentadas evidências que a condutividade do material estaria associada a vacâncias de iodo carregadas positivamente. Estudos de defeitos utilizando aniquilação de pósitrons [54], em materiais ricos em iodo, concluíram que devem prevalecer vacâncias de mercúrio carregadas negativamente.

O intuito deste nosso estudo das propriedades físicas das vacâncias de Hg e I

em HgI_2 é compreender os efeitos causados por eles no processo de armadilhamento de portadores de carga e, conseqüentemente, na baixa mobilidade desses portadores, principalmente dos buracos, principal causa das dificuldades na utilização do HgI_2 como detector de radiação. No entanto, há controvérsias sobre as origens dessas armadilhas, o que pudemos perceber pelos resultados de Bao *et al.* [47] e James *et al.* [48] e os resultados de Akopyan *et al.* [44], em medidas de fotoluminescência. Não existem resultados teóricos de defeitos em HgI_2 . O entendimento das propriedades físicas das vacâncias é muito importante para a compreensão de seus efeitos no processo de detecção de radiação. Os trabalhos citados acima mencionam a importância da compreensão dos efeitos da não-estequiometria no HgI_2 para entender o processo de armadilhamento de elétrons e buracos.

Neste capítulo apresentamos os resultados das propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas das vacâncias de Hg e de I no HgI_2 .

5.2 Resultados

Na simulação das vacâncias utilizamos como referência para descrever o cristal perfeito uma supercélula tetragonal (3a,3a,c) com 54 átomos (18 unidades HgI_2), possuindo simetria pontual D_{4h} . A retirada de um átomo de Hg, para simular a vacância de mercúrio, reduz a simetria do sistema para D_{2d} , enquanto que a retirada de um átomo de I leva à simetria C_{2v} . A distância entre dois sítios vacantes é de 13,86 Å no plano basal e 12,66 Å na direção ortogonal ao plano. O volume da supercélula foi mantido fixo, mas foram permitidas relaxações de todos os átomos.

Utilizamos, para os átomos de Hg e I os valores $R_{mt} = 2,5$ u.a. e para a integração na zona de Brillouin uma rede de pontos k de $(2 \times 2 \times 2)$ que se reduz ao ponto $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ na IBZ.

5.2.1 Energia de Formação das vacâncias de Hg e I

Uma das grandezas que caracteriza a existência de um certo defeito em um cristal está relacionada com a sua energia de formação, da qual dependem sua concentração e suas energias de transição. A concentração de um defeito no cristal depende, quando em equilíbrio e diluído, da energia livre de formação e é dada por

$$[D_i] = N_{\text{sítios}} e^{-\frac{\Delta G_f}{k_B T}}, \quad (5.1)$$

onde $N_{\text{sítios}}$ é o número de sítios onde o defeito pode ocorrer (por unidade de volume), k_B é a constante de Boltzman, T é a temperatura e ΔG_f corresponde a

$$\Delta G_f = \Delta E_f + T\Delta S_f + p\Delta V_f. \quad (5.2)$$

Aqui ΔE_f é a variação da energia total do sistema, incluindo termos de potenciais químicos; ΔS_f é a variação na entropia e ΔV_f a do volume quando o defeito é introduzido no sistema. Estas duas últimas contribuições para a energia livre são desprezíveis. Assim, a energia de formação de uma vacância V_X em HgI_2 , no estado de carga q , é:

$$\Delta E_f(V_X)^q = E_{\text{tot}}^q(\text{HgI}_2 : V_X) - E_{\text{tot}}(\text{HgI}_2) + \mu_X + q(\varepsilon_v + \varepsilon_F + \delta_q). \quad (5.3)$$

$E_{\text{tot}}^q(\text{HgI}_2 : V_X)$ é a energia total da supercélula com uma vacância X (Hg ou I), no

estado de carga q , e μ_X o potencial químico do átomo retirado; $E_{\text{tot}}(HgI_2)$ é a energia total da supercélula usada para descrever o cristal puro; ε_F é a energia de Fermi, que é tomada nula no topo da faixa de valência; ε_v é a energia do topo da faixa de valência para o cristal puro e δ_q um deslocamento que deve ser efetuado para se alinhar as faixas dos cristais puro e com defeito.

Os potenciais químicos μ_{Hg} e μ_I no HgI_2 não são variáveis independentes, mas relacionadas com a energia total $\mu_{HgI_2}^*$ da célula unitária de HgI_2 por unidade de HgI_2

$$\mu_{HgI_2}^* = \mu_{Hg} + 2\mu_I. \quad (5.4)$$

Em termos dos potenciais químicos μ_{Hg}^* e μ_I^* dos sistemas de referência para o mercúrio e o iodo teremos

$$\Delta_f H(HgI_2) = \mu_{HgI_2}^* - \mu_{Hg}^* - 2\mu_I^*. \quad (5.5)$$

onde foi introduzido o calor de formação $\Delta_f H(HgI_2)$ do cristal α - HgI_2 . Com isso, os limites para os potenciais químicos podem ser expressos por

$$\mu_{Hg} = \mu_{Hg}^* + (1 - \gamma)\Delta_f H(HgI_2) \quad (5.6)$$

$$\mu_I = \mu_I^* + \frac{1}{2}\gamma\Delta_f H(HgI_2), \quad (5.7)$$

com $0 \leq \gamma \leq 1$.

Os potenciais químicos determinam as variações de estequiometria no sistema e dependem de diferentes parâmetros como pressões parciais e condições de crescimento. Se $\gamma = 0$ teremos um meio rico em iodo e se $\gamma = 1$ rico em mercúrio. Iremos tomar

o potencial químico do iodo como variável independente. O potencial químico do mercúrio será então dado por

$$\mu_{\text{Hg}} = \mu_{\text{HgI}_2}^* - 2\mu_{\text{I}}^* - \gamma\Delta_f H(\text{HgI}_2). \quad (5.8)$$

Utilizando as equações (5.3) e (5.7), a energia de formação da vacância de I em seu estado de carga q é

$$\begin{aligned} \Delta E_f(V_{\text{I}})^q &= E_{\text{tot}}^q(\text{HgI}_2 : V_{\text{I}}) - E_{\text{tot}}(\text{HgI}_2) + \mu_{\text{I}}^* + \\ &\quad \frac{1}{2}\gamma\Delta_f H(\text{HgI}_2) + q(\varepsilon_v + \varepsilon_F + \delta_q). \end{aligned} \quad (5.9)$$

e para o mercúrio

$$\begin{aligned} \Delta E_f(V_{\text{Hg}})^q &= E_{\text{tot}}^q(\text{HgI}_2 : V_{\text{Hg}}) - E_{\text{tot}}(\text{HgI}_2) + \mu_{\text{HgI}_2}^* + \\ &\quad -2\mu_{\text{I}}^* - \gamma\Delta_f H(\text{HgI}_2) + q(\varepsilon_v + \varepsilon_F + \delta_q). \end{aligned} \quad (5.10)$$

Utilizando este formalismo determinamos as relações entre as energias de formação das vacâncias de I e Hg no HgI_2 em vários estados de carga.

O valor para calor de formação $\Delta H_f(\text{HgI}_2)$ poderia ser calculado através da expressão (5.4) onde estão presentes as energias, por átomo, de Hg e de I em seu estado de referência. O mercúrio em seu estado de referência é líquido e o iodo é sólido a 298K e sua célula unitária é ortorrômbica com 36 pares de I (I_2). O cálculo da energia total da célula unitária incluiria a determinação do parâmetro interno que fixa a distância entre os átomos de iodo nos dímeros I_2 . Não realizamos este cálculo

e optamos por utilizar os valores experimentais para o calor de formação do HgI_2 , $\Delta H_f(HgI_2) = -1,09$ eV [55] e da energia de coesão do cristal de iodo $E_{coe}(I) = -1,11$ eV por átomo [43]. O potencial químico de referência para o iodo foi determinado através de

$$\mu_I^* = E_{coe}(I) + E_{at}(I), \quad (5.11)$$

onde E_{at} é a energia do estado fundamental do átomo livre de iodo, valor este que obtivemos através de simulação computacional, dentro do mesmo formalismo teórico, do modelo do átomo na caixa, onde é utilizada uma célula cúbica simples, de aresta $a = 15,0$ u.a., contendo como base um átomo de iodo.

Na tabela V.1 apresentamos o spin, as energias de formação e as de transição para as vacâncias de Hg e I em diversos estados de carga.

Tabela V.1: Resultados para as vacâncias de iodo V_I e de mercúrio V_{Hg} no cristal α - HgI_2 em diferentes estados de carga. A tabela apresenta o spin dos centros (S) e as energias de formação (E_f) e de transição (E_t em relação ao topo da faixa de valência ϵ_v). ϵ_F é a energia de Fermi. As energias estão dadas em unidades de eV e $0 \leq \gamma \leq 1$.

Centro	S	E_f	E_t
V_{Hg}^+	1/2	$1,7 - \gamma \Delta H_f + \epsilon_F$	$\epsilon_v + 0,3 (0/+)$
V_{Hg}^0	1	$2,0 - \gamma \Delta H_f$	
V_{Hg}^-	1/2	$2,4 - \gamma \Delta H_f - \epsilon_F$	
V_I^+	0	$-0,8 + (1/2) \gamma \Delta H_f + \epsilon_F$	$\epsilon_v + 1,7 (+/-)$
V_I^0	1/2	$1,7 + (1/2) \gamma \Delta H_f$	
V_I^-	0	$2,6 + (1/2) \gamma \Delta H_f - \epsilon_F$	

As energias de transição são obtidas procurando-se o valor da energia de Fermi que iguala as energias de formação nos estados de carga $(q + 1)$ e q , ou seja, $\Delta E_f(V_X^{(q+1)}) = \Delta E_f(V_X^q)$.

Na figura 5.1 apresentamos os gráficos das variações das energias de formação das vacâncias de I e Hg, em função do nível de Fermi, nos limites de ambiente rico em iodo ($\gamma = 0$) (figura 5.1)(a) e rico em mercúrio ($\gamma = 1$) (figura 5.1)(b), para os diferentes estados de carga dos centros.

Figura 5.1: Variações das energias de formação para as vacâncias de iodo e mercúrio em HgI_2 , como função do nível de Fermi, utilizando as equações para a energia de formação listadas na tabela V.1 (a) para um meio rico em iodo ($\gamma = 0$), (b) para um meio rico em mercúrio ($\gamma = 1$).

Para cada tipo de defeito a intersecção entre as linhas correspondentes a diferentes estados de carga fornece o valor das energias de transição entre os respectivos estados de carga do centro.

Para a vacância de iodo, V_I , podemos observar que, variando o nível de Fermi, a transição ocorre diretamente do estado de carga positivo para o negativo, tanto para meios ricos em iodo quanto para meios ricos em mercúrio, salientando que o estado de carga neutro é o que possui a mais alta energia de formação, em toda região do *gap*. Como a diferença de energia entre os níveis doador ($0/+$) e aceitador ($-/0$) é definida como o potencial de Mott-Hubbard (U), concluímos que, segundo nossos resultados, a V_I é um defeito que apresenta U negativo. Dos gráficos apresentados na figura 5.1 observamos que dependendo da pressão parcial do iodo, ou seja, de seu potencial químico, a vacância mais abundante é a de iodo em seu estado de carga positivo, quer para meios ricos em iodo como em mercúrio, quando a energia de Fermi varia desde o topo da faixa de valência até o valor de 1,6 eV. Além deste valor, se o meio for rico em iodo, irá predominar a vacância de Hg em seu estado de carga negativo, em concordância com os resultados de Nicolau e colaboradores [54]. Por outro lado, se o meio for rico em Hg, existe a dominância de vacância de iodo em seu estado de carga negativo. Neste último caso, a energia de transição ($+/-$) ocorre em $\varepsilon_v + 1,7$ eV. Estes resultados explicam o modelo proposto para a condutividade do material, que associa a vacâncias de iodo carregadas positivamente, uma vez que encontramos que este centro é o mais estável para posições do nível de Fermi desde ε_v até $\varepsilon_v + 1,6$ eV e para cristais perfeitos crescidos tanto em ambientes ricos em I como em Hg.

Por outro lado, como somente a vacância de Hg é a que introduz níveis de energia

de transição perto do topo da faixa de valência, como pode ser verificado na tabela V.1, nossos resultados indicam que o nível armadilhador de elétrons identificado experimentalmente em $\varepsilon_v + 0,31$ eV deve estar associado a transição $(0/-)$ da V_{Hg} e que o nível armadilhador de buracos em $\varepsilon_v + 0,15$ eV deve estar associado a transição $(+/0)$ também da V_{Hg} .

Nossos resultados mostram que a V_I não é estável em estado de carga neutro. No entanto, se calcularmos a energia de transição $(0/-)$ deste centro encontramos o valor $\varepsilon_v + 0,9$ eV, valor este em boa concordância com o resultado experimental que indica a existência de um nível armadilhador de buracos em $\varepsilon_v + 0,59$ eV e associado a V_I . Como as caracterizações experimentais são, em geral, realizadas em um material imperfeito e policristalino e a temperaturas relativamente altas, talvez estas condições permitam a existência do centro de V_I^0 e possamos fazer esta identificação, sugerindo que a V_I seja o modelo microscópico para explicar a existência deste nível de energia de transição.

5.2.2 Estrutura Eletrônica da Vacância de Hg

Ao retirarmos um átomo de Hg da supercélula, simulando o centro V_{Hg} , um conjunto de átomos do cristal hospedeiro, próximo ao sítio vacante, sofre um processo de relaxação buscando novas posições de equilíbrio. Estas relaxações são muito pequenas, mesmo nos átomos de iodo primeiros vizinhos, para todos os estados de carga do centro.

Os autovalores de energia de Kohn-Sham, com polarização de spin, no ponto Γ , para a vacância de Hg no cristal HgI_2 (V_{Hg}) nos estados de carga positivo, neutro

Figura 5.2: Autovalores de energia de Kohn-Sham, com polarização de spin, no ponto Γ , para a vacância de Hg no cristal HgI_2 (V_{Hg}), em simetria D_{2d} . Na figura só estão apresentados os níveis de energia que sofreram perturbação com a remoção do átomo de Hg, onde (a) V_{Hg}^+ ; (b) V_{Hg}^0 e (c) V_{Hg}^- .

e negativo estão mostrados na figura 5.2(a),(b) e (c), respectivamente. O centros positivo e negativo apresentam spin $S=1/2$ e o neutro $S=1$.

Ao removermos um átomo de Hg da supercélula, a maior perturbação que existe na estrutura eletrônica do sistema está associada a um autovalor ressonante na faixa de valência, com simetria a_1 . Isto acontece porque a faixa BV1 do cristal perfeito é composta primordialmente pelos orbitais s dos átomos de Hg e quando um deles é

removido, perturba o sistema, deslocando este nível de energia. Esta perturbação é sentida levemente pelos átomos de iodo, reponsáveis majoritários pela composição da faixa de energia que compõe o topo da faixa de valência (BV2 no cristal perfeito). O sistema, em estado de carga neutro, agora com dois elétrons de valência a menos para formar as ligações, desloca para energias mais altas os níveis do topo da faixa de valência, introduzindo no *gap* um estado duplamente degenerado, desocupado (figura 5.2(b)). A figura 5.2(c) mostra que o centro V_{Hg}^- é eletricamente ativo e o nível de energia mais alto, situado no *gap* do material, é parcialmente ocupado.

Nas figuras 5.3(b) e (c) apresentamos as densidades eletrônicas, no plano (100), do nível de energia $e_{\uparrow}^2$ do centro V_{Hg}^0 e do nível de energia $e_{\downarrow}^1$ do centro V_{Hg}^- , respectivamente. Na figura 5.3(a) apresentamos, para comparação, a densidade eletrônica do estado do topo da faixa de valência do cristal de HgI_2 perfeito.

Esta distribuição de carga mostra que o centro V_{Hg} é parcialmente delocalizado, caracterizando-o como um centro parcialmente raso, causando uma pequena perturbação no topo da faixa do cristal, e podendo atuar como um centro doador ou aceitador de elétrons.

Na figura 5.4 está mostrada a densidade eletrônica relacionada só com os estados que compõem a faixa de valência BV1, onde apresentamos em (a) a do cristal perfeito de HgI_2 , para comparação, em (b) a do centro V_{Hg}^0 e em (c) a do centro V_{Hg}^- . Como esta faixa, no cristal perfeito de HgI_2 , é composta essencialmente por estados pertencentes aos átomos de Hg, percebemos que com a retirada de um átomo de Hg o centro V_{Hg} apresenta uma diminuição na distribuição eletrônica ao seu redor, causando uma forte perturbação na ligação Hg-I nos átomos vizinhos à vacância. Entretanto, como

Figura 5.3: Densidade eletrônica no plano (100) em unidades de elétrons/ $\text{\AA}^3$. (a) topo da faixa de valência do cristal HgI_2 perfeito; (b) nível de energia $e_{\uparrow}^2$ do centro V_{Hg}^0 ; (c) nível de energia $e_{\downarrow}^1$ do centro V_{Hg}^- .

a perturbação causada pela V_{Hg} , nos estados que compõem a faixa de valência BV2, composta essencialmente pelos estados p dos átomos de I, é pequena, a densidade total do centro, ao redor do defeito, é pouco perturbada, como podemos verificar pelas densidades de valência (faixas BV1 e BV2) mostradas na figura 5.5.

A distribuição eletrônica do centro mostra que as ligações entre os átomos de Hg e I, vizinhos à vacância, apesar de pouco alterada, é reforçada em ambos estados de carga do defeito. Na figura 5.5(b), podemos observar que a distribuição de carga eletrônica, nos dois átomos de I vizinhos ao sítio vacante é alterada e mostra uma pequena interação entre estes átomos, enquanto que para o centro V_{Hg}^- , figura 5.5(c), não há esta interação.

Figura 5.4: Densidade eletrônica da faixa BV1 no plano (100), em unidades de elétrons/ $\text{\AA}^3$. (a) cristal HgI_2 perfeito; (b) centro V_{Hg}^0 ; (c) centro V_{Hg}^- .

Sumarizando, o centro V_{Hg} no cristal $\alpha\text{-HgI}_2$ é um centro razoavelmente raso e nos estados de carga neutro e negativo introduz níveis no *gap* do material, próximos ao topo da faixa de valência. Este centro pode atuar tanto como doador quanto aceitador de elétrons, influenciando na condutividade do material.

5.2.3 Estrutura Eletrônica da Vacância de I

Ao retirarmos um átomo de iodo, para simularmos a vacância de I (V_{I}), o sistema sofre um processo de relaxação, próximo ao sítio vacante. Nossos resultados mostram que os centro de V_{I} no estado de carga positivo V_{I}^+ provoca um afastamento de 15% dos átomos de Hg, em torno da região da vacância de iodo, enquanto os centros de V_{I} , no estado de carga neutro, V_{I}^0 , apresenta relaxações muito pequenas. Já os centros

Figura 5.5: Densidade eletrônica da faixa de valência no plano (100), em unidades de elétrons/ $\text{\AA}^3$. (a) cristal HgI_2 perfeito; (b) centro V_{Hg}^0 ; (c) centro V_{Hg}^- .

V_I em estado de carga negativo, V_I^- , apresenta uma grande relaxação nos átomos de Hg primeiros vizinhos do sítio vacante. Estes dois átomos se aproximam de 38% em relação à distância entre eles no cristal perfeito e a distância entre estes átomos de Hg ao átomo de I primeiro vizinho aumentou de 21%. A distância Hg-I no tetraédro vizinho diminui de somente 1%. Tais relaxações podem ser observadas através da figura 5.6, onde está representada a densidade eletrônica, no plano (100), do último estado ocupado para (a) cristal de HgI_2 perfeito; (b) centro V_I^+ ; (c) centro V_I^0 ; (d) centro V_I^- .

Podemos observar, no caso do centro V_I^- a formação de um dímero de Hg na região dos primeiros vizinhos da região de vacância.

Figura 5.6: Densidade eletrônica do último estado ocupado no plano (100), em unidades de elétrons/ $\text{\AA}^3$. (a) Cristal HgI_2 perfeito; (b) centro V_I^+ , (c) centro V_I^0 ; (d) centro V_I^- .

A estrutura eletrônica destes centros está apresentada na figura 5.7, onde mostramos os autovalores de energia de Kohn-Sham, com polarização de spin, no ponto Γ , para a vacância de I no cristal HgI_2 nos estados de carga positivo, neutro e negativo. Os centros positivo e negativo apresentam uma estrutura eletrônica de camada fechada ($S=0$), figuras 5.7(a) e (c), respectivamente, enquanto o centro em estado de carga neutro apresenta spin $S=1/2$.

Figura 5.7: Autovalores de energia de Kohn-Sham, com polarização de spin, no ponto Γ , para a vacância de I no cristal HgI_2 (V_I), em simetria C_{2v} . Na figura só estão apresentados os níveis de energia que sofreram perturbação com a remoção do átomo de I, onde (a) V_I^+ ; (b) V_I^0 e (c) V_I^- .

O aparecimento dos níveis de energia ressonantes na faixa de valência, com simetrias a_1 e b_1 , são resultado de uma pequena perturbação do defeito na faixa BV1 do cristal perfeito, que tinha uma composição minoritária de orbitais p dos átomos de iodo. Quando um átomo de iodo é removido, perturba o sistema, deslocando um pouco estes níveis de energia.

Esta perturbação é muito acentuada na faixa de energia que compõe o topo da faixa de valência (BV2), uma vez que no cristal perfeito sua composição majoritária é de orbitais p dos átomos de iodo. Com isso, o sistema que simula a vacância de iodo, no estado de carga neutro, com cinco elétrons a menos, empurra os estados do topo da faixa de valência, introduzindo-os no *gap* do material. Existe, então, o aparecimento de três estados profundos, não degenerados, no *gap*, os dois com energias mais baixas têm simetria a_1 e o com energia mais alta tem simetria b_1 . No caso do centro V_I^+ , figura 5.7(a), todos estes níveis de energia estão desocupados. Para o centro neutro, figura 5.7(b), a configuração destes estados é: $a_{1\uparrow}^1 a_{1\downarrow}^0 a_{1\uparrow}^0 a_{1\downarrow}^0 b_{1\uparrow}^0 b_{1\downarrow}^0$. Para o centro V_I^- , figura 5.7(c), esta configuração é: $a_1^2 a_1^0 b_1^0$. O posicionamento dos níveis de defeito no *gap* do material indica que este centro tem características de um centro de defeito profundo.

Nas figuras 5.8(b) e (c) apresentamos as densidades eletrônicas, no plano (100), dos níveis de energia ocupados, situados no *gap* do material, identificados por $a_{1\uparrow}^1$ para o centro V_I^0 e por a_1^2 para o centro V_I^- , respectivamente. Na figura 5.8(a) apresentamos, para comparação, a densidade eletrônica do estado do topo da faixa de valência do cristal de HgI_2 perfeito.

Esta distribuição eletrônica mostra que o centro V_I é razoavelmente localizado na

Figura 5.8: Densidade eletrônica no plano (100) em unidades de elétrons/ $\text{\AA}^3$. (a) topo da faixa de valência do cristal HgI_2 perfeito; (b) nível de energia $a_{1\uparrow}^1$ do centro V_I^0 ; (c) nível de energia $a_{1\uparrow}^2$ do centro V_I^- .

região do defeito, mas não podemos classificá-lo como um centro profundo uma vez que a distribuição de carga se estende aos átomos do cristal. As modificações, em relação ao cristal perfeito de HgI_2 , são bastante pronunciadas. Apesar da vacância de iodo neutra quase não apresentar relaxações estruturais, a densidade de carga do estado $a_{1\uparrow}$ do *gap*, apresentada na figura 5.8(b), está distribuída entre os átomos de Hg vizinhos do sítio vacante, causando uma forte perturbação na ligação Hg-I nos átomos vizinhos à vacância neutra. Esta perturbação fica mais fraca quando passamos a analisar a densidade eletrônica do centro V_I^- , mostrada na figura 5.8(c), pois neste estado de carga existe uma relaxação estrutural muito grande na região do defeito, aumentando a concentração de carga entre os átomos de Hg, perturbando pouco a ligação Hg-I nos átomos vizinhos à vacância negativa.

Na figura 5.9 está mostrada a densidade eletrônica relacionada só com os estados

Figura 5.9: Densidade eletrônica da faixa BV1 no plano (100) em unidades de elétrons/Å³. (a) cristal HgI₂ perfeito; (b) centro V_I⁰; (c) centro V_I⁻.

que compõem a faixa de valência BV1, onde apresentamos em (a) a do cristal perfeito de HgI₂, em (b) a do centro V_I⁰ e em (c) a do centro V_I⁻. Como esta faixa, no cristal perfeito de HgI₂, é composta por orbitais pertencentes tanto aos átomos de Hg quanto aos átomos de I, a remoção de um átomo de I do sistema perturba estes estados. Na vacância de iodo em estado de carga neutro esta perturbação é menos pronunciada, e a densidade de elétrons é maior ao redor de cada átomo de Hg do que entre eles, como podemos verificar na figura 5.9(b). No entanto, no estado de carga negativo esta perturbação é maior e a densidade eletrônica apresenta concentração de cargas entre os átomos de Hg primeiros vizinhos do sítio vacante, sugerindo a formação de um *dímero* de Hg.

Para finalizar esta análise, estão expostas nas figuras 5.10 e 5.11 as densidades eletrônicas da faixa BV2 e da faixa de valência, respectivamente, onde, em ambas

as figuras, mostramos em (a) a densidade para o cristal perfeito de HgI_2 , em (b) a densidade da vacância de iodo neutra e em (c) a densidade da vacância de iodo negativa. No estado de carga neutro, para as duas faixas apresentadas nas figuras 5.10(b) e 5.11(b), podemos notar que a densidade de carga concentra-se ao redor dos átomos de Hg enquanto que no estado de carga negativo, figuras 5.10(c) e 5.11(c) esta distribuição eletrônica concentra-se mais entre estes átomos, formando um *dímero* de Hg.

Sumarizando, o centro V_I no cristal α - HgI_2 introduz níveis eletrônicos situados na metade superior do *gap* do material, próximos ao fundo da faixa de condução, nos estados de carga neutro, positivo e negativo e a densidade eletrônica destes estados é razoavelmente localizada.

Figura 5.10: Densidade eletrônica da faixa de BV2 no plano (100), em unidades de elétrons/ $\text{\AA}^3$. (a) cristal HgI_2 perfeito; (b) centro V_I^0 ; (c) centro V_I^- .

Figura 5.11: Densidade eletrônica da faixa de valência no plano (100), em unidades de elétrons/ $\text{\AA}^3$. (a) cristal HgI_2 perfeito; (b) centro V_I^0 ; (c) centro V_I^- .

5.2.4 Propriedades Ópticas das Vacâncias

Ao analisarmos o gráfico da parte imaginária da função dielétrica do cristal perfeito de HgI_2 , figura 3.24 do capítulo 3 (curva vermelha), chamamos a atenção que no gráfico experimental aparece um pico intenso no fundo da faixa de condução que não foi observado por nenhuma simulação teórica. Naquele momento dissemos que poderíamos associar esse pico à presença de defeitos no material. Segundo nossos resultados dos cálculos das energias de formação das vacâncias de I e Hg em HgI_2 , concluímos que a vacância de iodo é mais estável. Além disso, encontramos que os níveis eletrônicos de defeito da vacância de I são razoavelmente delocalizados, estão situados no *gap* do material, próximos ao fundo da faixa de condução. Estes estados podem gerar transições óticas.

A parte imaginária da função dielétrica do material contendo vacâncias de iodo

está apresentada na figura 5.12.

Figura 5.12: Parte imaginária da função dielétrica da vacância de I em HgI_2 . A curva em preto representa os resultados experimentais [45], em vermelho os nossos resultados para o material puro e em azul os nossos resultados para o material contendo vacâncias de iodo.

Percebemos, claramente a presença de um pico intenso coincidente com o fundo da faixa de condução do material. Esse pico está associado a níveis da vacância introduzidos no *gap* do HgI_2 , conforme discussão anterior, e indica que a vacância de iodo é um bom candidato para explicar o pico encontrado experimentalmente. Este pico próximo ao topo do *gap* do material surge das transições ópticas entre os estados da faixa BV2 do cristal e os estados da vacância de I. A intensidade deste pico é muito superior à do pico experimental devido à alta concentração de defeitos na simulação teórica da vacância. Os demais picos permaneceram na mesma posição obtida para o material sem defeito, mantendo, portanto, o comportamento original compatível com

o experimental e com os demais trabalhos teóricos. Estes resultados indicam que os cristais utilizados nas experiências de PL devem conter vacâncias de iodo.

Com relação às vacâncias de Hg, os níveis de defeito são praticamente ressonantes com o topo da faixa de valência e os resultados da parte imaginária da função dielétrica apresenta um gráfico praticamente igual ao do material perfeito.

Capítulo 6

Conclusões

Nesta tese apresentamos investigações teóricas de propriedades físicas dos materiais semicondutores α -HgI₂ e ZnI₂. Este é o primeiro trabalho que leva em consideração a completa otimização da geometria dos cristais, utilizando um método de primeiros princípios, *all electron* e com inclusão de efeitos escalar-relativísticos e de spin-órbita. Investigamos, também, pioneiramente, as propriedades eletrônicas, estruturais e ópticas das vacâncias de mercúrio e de iodo no HgI₂.

A análise dos resultados obtidos, de todas as propriedades estudadas, leva à conclusão que estes materiais, compostos por camadas, são convenientemente descritos pela teoria do funcional da densidade com aproximação para o funcional de exchange e correlação de Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE). Além disso, devido ao grande valor do número atômico de seus elementos constituintes, os materiais só são bem descritos se efeitos relativísticos são considerados.

Dos resultados da estrutura eletrônica dos dois materiais foram obtidos os valores das massas efetivas dos portadores de carga assim como as funções dielétricas.

Da análise das propriedades eletrônicas concluímos que a formação da estrutura de faixas tanto do HgI_2 quanto do ZnI_2 é tal que a faixa de valência é composta por duas faixas de energia, a de mais baixa energia, rotulada por BV1, tem contribuições dos orbitais $p_x + p_y$ e p_z dos átomos de iodo e dos orbitais s e d do Hg, ou s e d do Zn, e a faixa de energia que define o topo desta faixa, rotulada por BV2, é formada pelos estados $p_x + p_y$ e p_z do iodo e pelos orbitais p e d dos átomos de Hg ou de Zn. O fundo da faixa de condução possui o mesmo tipo de contribuições que a faixa BV1 e estão associadas às faixas ligante e anti-ligante que envolvem a faixa BV2. Há indicativo de pequena transferência de cargas dos átomos de I para os átomos de Hg ou de Zn, induzindo uma hibridização e as ligações entre os átomos de I e de Hg ou de Zn, com coordenação tetraédrica irregular, seriam *covalentes polarizadas*. Este tipo de hibridização envolveria orbitais do tipo s , p e d . Desse modo concluímos que nos dois materiais, as ligações dos átomos de Hg ou de Zn com o de I, nas camadas compostas por unidades HgI_4 ou ZnI_4 são polarizadas, favorecendo uma interação do tipo vdW entre os planos adjacentes de átomos de I.

No que diz respeito às propriedades ópticas, os nossos resultados para o HgI_2 perfeito estão compatíveis com os resultados experimentais, quando comparamos as posições dos picos. A única diferença, que é fundamental para o entendimento do material, é a presença de um pico no topo do *gap* de energia no gráfico experimental da parte imaginária da função dielétrica, pico este que não aparece em nossos resultados. A menos dessa diferença, que foi associada a vacâncias de iodo, quando de nosso estudo das vacâncias em HgI_2 , nosso resultado para a função dielétrica está coerente com o resultado experimental. A faixa na região de mais baixa energia foi associada

com as transições entre a faixa BV2 e os estados anti-ligantes que formam a faixa de condução. Além da parte imaginária, foi calculada a parte real da função dielétrica. Nossos valores $\epsilon(0) = 6,0$, para feixes paralelos ao eixo c , e $\epsilon(0) = 5,9$, para feixes perpendiculares, estão de acordo com os resultados experimentais de $\epsilon(0) = 4,0$ para ambas polarizações.

Já as propriedades ópticas do ZnI_2 não podem ser comparadas com resultados experimentais, devido à falta dos mesmos. No entanto, na análise da parte imaginária da função dielétrica, foram observadas as mesmas transições ocorridas no HgI_2 , mostrando a similaridade entre os dois materiais. Foram calculadas as partes reais da função dielétrica, as quais quase não apresentam anisotropia entre as direções paralela e perpendicular ao eixo c . Esses cálculos forneceram os valores $\epsilon(0) = 4,4$ para feixes perpendiculares ao eixo c e $\epsilon(0) = 4,3$ para feixes paralelos.

Analizando a resposta dos cristais a estímulos externos, obtivemos os valores das constantes elásticas e dos *bulk moduli*. A obtenção dos valores para estas grandezas só foi possível porque implementamos um procedimento computacional para o cálculo teórico das constantes elásticas de materiais com estrutura tetragonal. A análise dos resultados mostrou que apesar de a aproximação GGA-PBE superestimar tanto a ligação entre planos de iodo como as ligações tetraédricas, podemos continuar afirmando que ela descreve razoavelmente bem a estrutura cristalina do material.

Através da simulação da variação da distância entre os planos de átomos de iodo, mantendo fixos o parâmetro a da rede e as geometrias dos tetraedros irregulares de HgI_4 e de ZnI_4 , no cristal HgI_2 e no ZnI_2 , respectivamente, ajustando os dados com um potencial repulsivo exponencial e, para a parte atrativa, um potencial variando com o

inverso da distância a quarta potência, concluímos que a forma do potencial atrativo entre os planos de átomos de iodo se comporta aproximadamente como $-C/r^4$, como esperado para descrever interações entre planos de átomos em *layered materials*. Isto leva à interpretação de que os cristais de HgI_2 e ZnI_2 apresentam interações fracas, do tipo vdW, entre os planos de átomos de iodo.

Da estrutura eletrônica dos materiais obtivemos as massas efetivas dos portadores de carga. Os valores determinados para as massas efetivas do cristal HgI_2 mostram que nossos resultados estão coerentes com os experimentais, concordando no que diz respeito à baixa mobilidade dos portadores, principalmente dos buracos, explicando os problemas com a eficiência da detecção de radiação nos detectores construídos com este material. Obtivemos que os valores das massas efetivas nas direções paralelas ao eixo c do cristal são maiores do que na direção perpendicular. Esse comportamento está associado à baixa densidade de cargas entre os planos de iodo, prejudicando a mobilidade dos portadores nessa direção.

Comparando as propriedades do ZnI_2 com as do HgI_2 , chegamos à conclusão que o cristal de ZnI_2 apresenta maiores massas efetivas dos portadores de carga, menor energia de ligação entre os planos de iodo adjacentes e menor rigidez. Estes resultados nos permitem dizer que estas propriedades não favorecem nossa proposta inicial de associar o largo valor do *gap* do ZnI_2 ao alto número atômico dos elementos que compõem o HgI_2 para formar a liga $\text{Hg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{I}_2$, melhorando as propriedades de detecção, principalmente no que diz respeito ao aumento da mobilidade dos portadores de carga e da rigidez do material.

Com relação às vacâncias de I e Hg em HgI_2 encontramos que a vacância de Hg é

um defeito parcialmente delocalizado, enquanto que a vacância de I é mais localizada. Do cálculo das energias de formação das vacâncias obtivemos que a vacância de I apresenta potencial de Mott-Hubbard negativo, pois as energias de transição ocorrem diretamente do estado de carga positivo para o negativo, tanto para meios ricos em iodo quanto para meios ricos em mercúrio. A energia de transição (+/-) ocorre em $\varepsilon_v + 1,7$ eV. Obtivemos também que dependendo da pressão parcial do iodo, ou seja, de seu potencial químico, a vacância mais abundante no material é a de iodo em seu estado de carga positivo, quer para meios ricos em iodo como em mercúrio, quando a energia de Fermi varia desde o topo da faixa de valência até o valor de 1,6 eV. Além deste valor, o tipo de centro que irá prevalecer depende do meio. Se o meio for rico em iodo, irá predominar a vacância de Hg em seu estado de carga negativo. Se o meio for rico em Hg, existe a dominância de vacância de iodo em seu estado de carga negativo. Estes resultados explicam um modelo proposto que associa às vacâncias de iodo carregadas positivamente a condutividade do material. A vacância de Hg introduz níveis de energia de transição perto do topo da faixa de valência, indicando que o nível armadilhador de elétrons identificado experimentalmente em $\varepsilon_v + 0,31$ eV deve estar associado a transição (0/-) da V_{Hg} e que o nível armadilhador de buracos em $\varepsilon_v + 0,15$ eV deve estar associado a transição (+/0) também da V_{Hg} . Este centro pode atuar tanto como doador quanto aceitador de elétrons, influenciando na condutividade do material.

Das propriedades ópticas destes defeitos, obtivemos que a função dielétrica da vacância de I apresenta um pico exatamente no fundo da faixa de condução do material, que surge das transições ópticas entre os estados da faixa BV2 (topo da faixa de

valência) do cristal e os estados da vacância de I. Assim, propomos que a vacância de iodo é um modelo microscópico para explicar as observações experimentais que encontram um pico na parte imaginária da função dielétrica do material. Este resultado indica que os cristais utilizados na investigação experimental devem conter vacâncias de iodo. A vacância de Hg não modifica as características da função dielétrica do material.

Apêndice A

Teoria do Funcional da Densidade

A.1 O átomo de Thomas-Fermi

Um dos primeiros modelos para estudo de um sistema de muitos elétrons em termos da distribuição da densidade eletrônica, $n(r)$, foi a teoria de Thomas-Fermi (TF) [56, 57], cujo trabalho original foi desenvolvido a partir da teoria do gás de elétrons livres de Fermi-Dirac. Este método pode ser utilizado qualitativamente para cálculo da energia total de átomos, mas com menos eficiência para cálculos que envolvem elétrons de valência em sistemas moleculares ou cristalinos. Por exemplo, esse método não descreve qualquer ligação química. No entanto, esse método é a base para a moderna teoria do funcional da densidade (DFT) [58], a qual considera elétrons interagentes (através do potencial de exchange e correlação) se movendo sob atuação de um potencial externo $v(r)$, sendo que há uma relação entre $v(r)$ e a distribuição eletrônica $n(r)$.

O método TF é baseado em uma aproximação semi-clássica que utiliza, além do

potencial devido ao núcleo, um potencial médio devido a todos os outros elétrons atuando em um elétron que se encontra no estado ϕ . A densidade eletrônica pode ser então representada pela equação a seguir:

$$n(r) = \frac{p^3}{3\pi^2\hbar^3} = \frac{(2m)^{\frac{3}{2}}}{3\pi^2\hbar^3} \{\mu - v_{ef}(r)\} , \quad (\text{A.1})$$

sendo

$$v_{ef}(r) = v(r) + \int \frac{n(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dr' , \quad (\text{A.2})$$

onde μ é o potencial químico independente de $\vec{r}$ e o segundo termo da equação A.2 é o potencial Coulombiano (clássico). Neste caso, é assumido que o potencial $v(r)$ é central, sendo $\vec{r}$ a distância elétron-núcleo. Com esta hipótese é permitido o uso local da estatística de gás de elétrons livres ($\epsilon_i \gg v_{ef}(r)$), sendo os níveis de energia de um sistema dados pela equação

$$\epsilon_i = \frac{p_i^2(\vec{r})}{2m} + v(r) . \quad (\text{A.3})$$

Uma vez que $v(r)$ pode ser explicitamente calculado em termos de $n(r)$, o sistema pode ser completamente especificado por $n(r)$, ou seja, todas as propriedades do sistema podem ser obtidas a partir do conhecimento de $n(r)$, conforme sugerido na teoria de Thomas-Fermi. Este fato levou Kohn [58] a formular a seguinte hipótese: “O conhecimento da densidade $n(r)$ do estado fundamental para qualquer sistema de elétrons (com ou sem interação) determina o sistema de forma única.” Então, da teoria de Thomas-Fermi surgiram as idéias para o desenvolvimento da moderna DFT.

A.2 A moderna DFT

O fato dos materiais serem compostos por núcleos e elétrons interagentes faz com que a solução direta da equação Schrödinger, sem a necessidade de apelar para aproximações, seja impraticável. Então, para o estudo de sistemas complexos, se desenvolveu a DFT como forma aproximada para a resolução da equação de Schrödinger. Dentro da DFT, para se obter o valor de um observável, devemos resolver uma expressão na qual aparece o produto $\phi^* \phi$, onde ϕ representa a função de onda. Na DFT, desenvolvida por Hohenberg e Kohn (HK) e por Kohn e Sham (KS) [58, 59, 60], não há a necessidade de se calcular a função de onda ϕ , uma vez que se trabalha diretamente com a densidade de partículas $n(\vec{r})$, que é a variável básica do sistema. Na DFT, o sistema de muitos elétrons é reduzido a um sistema de elétrons não-interagentes sob atuação de um potencial efetivo. Este esquema, que mantém a simplicidade de um método de partículas únicas, foi desenvolvido por KS na década de 60, e se baseia no formalismo do funcional da densidade, desenvolvido por HK. Nesse formalismo, todas as propriedades do estado fundamental de um sistema de muitas partículas serão conhecidas desde que se conheça a distribuição da densidade de partículas no estado fundamental. Nas equações de KS, a natureza de muitos corpos aparece através de um potencial efetivo $v_{XC}(\vec{r})$, que é definido como sendo a derivada funcional do funcional energia de exchange e correlação, $E_{XC}[n]$. Se a energia de exchange e correlação for ignorada, o conteúdo da teoria se torna idêntico ao da aproximação de Hartree.

A.2.1 O teorema de Hohenberg e Kohn

O lema básico da teoria proposta por Hohenberg e Kohn [59] é:

Lema A.2.1 *A densidade $n(\vec{r})$ do estado fundamental de um sistema de elétrons interagentes em um potencial externo $v(\vec{r})$ determina este potencial de uma maneira unívoca.*

A prova desse lema é bastante simples e será apresentada para o caso de um sistema não-degenerado, no estado fundamental. Suponha um sistema de elétrons que se movem sob a influência de um potencial externo $V(\vec{r})$ e de um potencial Coulombiano. O operador hamiltoniano será:

$$H = H_0 + V \quad \text{onde} \quad H_0 = T + U, \quad (\text{A.4})$$

sendo a energia cinética, o potencial externo e o potencial Coulombiano respectivamente definidos como

$$T = \int \vec{\nabla} \psi^*(\vec{r}) \cdot \vec{\nabla} \psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{A.5})$$

$$V = \int V(\vec{r}) \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{A.6})$$

$$U = \int \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi^*(\vec{r}) \psi^*(\vec{r}') \psi(\vec{r}') \psi(\vec{r}). \quad (\text{A.7})$$

O estado fundamental não-degenerado do sistema é representado por $|G\rangle$ e o operador densidade por

$$\hat{n}(\vec{r}) = \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) \quad (\text{A.8})$$

$$\hat{n}(\vec{r}) = \langle G | \hat{n}(\vec{r}) | G \rangle. \quad (\text{A.9})$$

Assim, temos que:

- conhecido o potencial externo $v(\vec{r})$, pode-se resolver a equação de Schrödinger e $|G\rangle$ pode ser determinado;
- conhecido $|G\rangle$, pode-se determinar a densidade $n(\vec{r})$ do estado fundamental. Conseqüentemente, a densidade do estado fundamental é um funcional do potencial externo $v(\vec{r})$, ou seja

$$n = n[v(\vec{r})]. \quad (\text{A.10})$$

Do lema de HK (lema A.2.1) segue que $v[n(\vec{r})]$ é, a menos de uma constante, um funcional de $n(\vec{r})$, ou seja, a relação A.10 pode ser invertida, tornando-se:

$$v = v[n(\vec{r})]. \quad (\text{A.11})$$

Isto somente será possível se diferentes densidades $n_1(\vec{r})$ e $n_2(\vec{r})$ corresponderem a diferentes potenciais $v_1(\vec{r})$ e $v_2(\vec{r})$, respectivamente. De fato, isso é verdade, e será provado a seguir.

Prova por redução ao absurdo:

Suponhamos ser possível a relação

$$n_1(\vec{r}) = n_2(\vec{r}) \quad \text{apesar de} \quad v_1(\vec{r}) \neq v_2(\vec{r}) \quad (\text{A.12})$$

onde

$$V_1 = \int n_1(\vec{r})v_1(\vec{r})d^3r \quad \text{e} \quad V_2 = \int n_2(\vec{r})v_2(\vec{r})d^3r \quad (\text{A.13})$$

Neste caso, estarão univocamente determinados:

1. os hamiltonianos $H_1 = H_0 + V_1$ e $H_2 = H_0 + V_2$;
2. os estados fundamentais $|G_1\rangle$ e $|G_2\rangle$; e

3. as auto-energias E_{G_1} e E_{G_2} .

Pelo princípio de Rayleigh-Ritz

$$E_{G_1} < \langle G_2 | H_1 | G_2 \rangle \quad (\text{A.14})$$

Somando e subtraindo V_2 em A.14

$$E_{G_1} < \langle G_2 | H_0 + V_2 + V_1 - V_2 | G_2 \rangle \quad (\text{A.15})$$

e

$$E_{G_1} < E_{G_2} + \int n_2(\vec{r}) [v_1(\vec{r}) - v_2(\vec{r})] d^3r \quad (\text{A.16})$$

Da mesma forma

$$E_{G_2} < \langle G_1 | H_2 | G_1 \rangle \quad (\text{A.17})$$

Somando e subtraindo V_1 em A.17

$$E_{G_2} < \langle G_1 | H_0 + V_1 + V_2 - V_1 | G_1 \rangle \quad (\text{A.18})$$

e

$$E_{G_2} < E_{G_1} + \int n_1(\vec{r}) [v_2(\vec{r}) - v_1(\vec{r})] d^3r \quad (\text{A.19})$$

Uma vez que $n_1(\vec{r}) = n_2(\vec{r})$, somando A.16 e A.19 teremos

$$E_{G_1} + E_{G_2} < E_{G_1} + E_{G_2} \quad (\text{A.20})$$

o que é uma contradição.

Dessa forma, foi concluído que não pode haver dois potenciais diferentes, $v_1(\vec{r}) \neq v_2(\vec{r})$, que levam à mesma densidade $n(\vec{r})$.

Com isto temos que $v(\vec{r})$ é, a menos de uma constante, um funcional único de $n(\vec{r})$. Então, o conhecimento da densidade $n(\vec{r})$ do estado fundamental de um sistema

determina de maneira unívoca o potencial externo $v(\vec{r})$, a menos de uma constante aditiva, como também o estado fundamental $|G\rangle$ do sistema. Assim, uma vez que $n(\vec{r})$ determina tanto o número total de elétrons, N , como $v(\vec{r})$, fornece igualmente a completa Hamiltoniana H do sistema.

Desse resultado surge o segundo lema de HK.

Lema A.2.2 *Para um dado $n(\vec{r})$, pode-se definir o funcional energia total $E_V[n]$ que será mínimo quando $n(\vec{r})$ for a densidade correta do estado fundamental de um gás de elétrons sob influência de um potencial externo $v(\vec{r})$.*

Para desenvolver o proposto nesse lema, primeiramente foi definido um funcional universal $F[n]$, que não depende explicitamente de $v(\vec{r})$, ou seja, é intrínseco ao sistema,

$$F[n] = \langle G | T + U | G \rangle = \langle G | H_0 | G \rangle \quad (\text{A.21})$$

e, se houver um potencial externo, define-se o funcional energia potencial como

$$V[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r}. \quad (\text{A.22})$$

O funcional energia total será, então

$$E^V[n] = \int n(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} + F[n]. \quad (\text{A.23})$$

Esse funcional representa a energia do estado fundamental quando $n(\vec{r})$ for a densidade correta para este estado. Além disso, o número total de elétrons é dado por

$$N = \int n(\vec{r})d\vec{r}. \quad (\text{A.24})$$

Assim, o conhecimento de $n(\vec{r})$ permite o conhecimento de H e de todas as propriedades do sistema que podem ser determinadas a partir de H .

Queremos provar que se $n_1(\vec{r})$ for a densidade correta, então a energia total

$$E^{V_1}[n_1] = \langle G_1 | H_1 | G_1 \rangle = \langle G_1 | H_0 | G_1 \rangle + \int v(\vec{r}) n_1(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{A.25})$$

será igual à energia do estado fundamental. Na equação anterior, a hamiltoniana total do sistema é representada por

$$H_1 = T + U + V_1 = H_0 + V_1. \quad (\text{A.26})$$

Neste caso, $v(\vec{r})$ e $n_1(\vec{r})$ não estão relacionados entre si e $|G_1\rangle$ é o estado fundamental de H_1 .

Então

$$E^{V_1}[n_1] = \langle G_1 | H_0 + V_1 | G_1 \rangle < \langle G_1 | H_0 + V | G_1 \rangle = E^V[n_1] \quad (\text{A.27})$$

com $V \neq V_1$. Portanto,

$$E^{V_1}[n_1] < E^V[n_1] \quad (\text{A.28})$$

Assim, a energia do estado fundamental de um gás de elétrons sujeito a um potencial externo $v(\vec{r})$ é um funcional único da densidade de partículas $n(\vec{r})$ e pode ser expresso pela equação A.23.

Para um determinado potencial $v(\vec{r})$, o funcional $E^V[n]$ adquire o seu valor mínimo E se a densidade $n(\vec{r})$ for a densidade correta do estado fundamental. A teoria de Thomas-Fermi pode ser re-derivada através das aproximações:

$$T \simeq \int n(\vec{r}) \frac{3}{10} k_F^2 [n(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{A.29})$$

e

$$U \simeq \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}', \quad (\text{A.30})$$

onde $k_F(n)$ é o vetor de onda de Fermi de um gás de elétrons uniforme de densidade n e $\frac{3}{10}k_F^2(n)$ é a energia cinética média por elétron desse gás. A expressão para U é a aproximação de campo médio (clássica).

O fato de haver consistência na elaboração de HK não é suficiente para utilizá-la na prática. Sua utilização viria a se tornar possível após o seu desenvolvimento por Kohn e Sham em 1965 [60], que deu origem às equações de Kohn-Sham.

Equações de Kohn-Sham

Logo após as publicações da teoria de Thomas-Fermi [56, 57], Hartree [61] propôs um conjunto de equações auto-consistentes de partícula única para uma descrição aproximada da estrutura eletrônica de átomos. A idéia proposta por Hartree foi a de que todo elétron estava sob ação de um potencial efetivo $v_H(\vec{r})$ que, em unidades atômicas de Hartree ($e = \hbar = m = 1$), pode ser representado pela equação a seguir:

$$v_H(\vec{r}) = -\frac{Z}{r} + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (\text{A.31})$$

onde o primeiro termo representa o potencial devido ao núcleo de número atômico Z e, o segundo, um potencial médio devido a todos os outros elétrons. Então, cada elétron obedece à equação de Schrödinger de partícula única, representada a seguir,

$$\left\{ -\frac{\nabla^2}{2} + v_H(\vec{r}) \right\} \varphi_j(\vec{r}) = \epsilon_j \varphi_j(\vec{r}) \quad (\text{A.32})$$

A densidade média é dada por

$$n(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j(\vec{r})|^2 \quad (\text{A.33})$$

sendo que para um sistema no estado fundamental a soma é sobre todos os N autoestados mais baixos, para respeitar o princípio de exclusão de Pauli. Essas equações (A.31-A.33) são chamadas equações auto-consistentes de Hartree. As equações de Hartree descrevem os estados fundamentais atômicos muito melhor do que a teoria de Thomas-Fermi. Suas diferenças estavam nas diferentes forma de tratamento da energia cinética (equações A.29 e A.32).

KS propuseram a determinação das equações de Hartree a partir do trabalho de HK, de onde foram derivadas as equações de Kohn-Sham. As equações de KS são deduzidas a partir da minimização de $E^V[n]$ (equação A.23), através de um princípio variacional, onde as interações entre as partículas do sistema original de muitas partículas são levadas em consideração, em princípio, exatamente, através de um potencial local de partícula única. Para obter as equações de KS usaremos as equações

$$F[n] = \frac{1}{2} \int \int d^3r d^3r' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + G[n] \quad (\text{A.34})$$

e

$$E^V[n] = \int n(\vec{r})v(\vec{r})d^3r + \frac{1}{2} \int \int d^3r d^3r' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + G[n] \quad (\text{A.35})$$

sendo $G[n]$ um funcional universal da densidade. Esta expressão será mínima se $n(\vec{r})$ for a densidade correta para o sistema de elétrons.

As contribuições elementares são extraídas a partir da equação

$$F[n] = T_S[n] + \frac{1}{2} \int \int d^3r d^3r' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{XC}[n] \quad (\text{A.36})$$

onde $G[n]$ está decomposta em

$$G[n] = T_S[n] + E_{XC}[n]$$

sendo $T_S[n]$ o funcional energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes com densidade $n(\vec{r})$. Se E_{XC} for ignorado, o conteúdo físico da teoria se torna idêntico ao da aproximação de Hartree, conforme mencionado anteriormente.

Agora, determinaremos $n(\vec{r})$ de tal forma que o funcional energia descrito pela equação A.35, com a fragmentação de $G[n]$ apresentada na equação A.36, seja mínimo quando sujeito à condição de que N seja constante (ϵ é um multiplicador de Lagrange):

$$\delta \left\{ E^V[n] - \epsilon N \right\} = 0 \quad (\text{A.37})$$

$$\delta \left\{ \int n(\vec{r})v(\vec{r})d^3r + \frac{1}{2} \int \int d^3r d^3r' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + T_S[n] + E_{XC}[n] - \epsilon \int n(\vec{r})d^3r \right\} = 0 \quad (\text{A.38})$$

Utilizando algumas propriedades de funcionais

$$\delta T_S[n] = \int \left(\frac{\delta T_S}{\delta n} \right) \delta n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{A.39})$$

$$\delta \int \int d^3r d^3r' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = 2 \int d^3r \left(\frac{n(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \delta n(\vec{r}) \quad (\text{A.40})$$

$$\delta \int n(\vec{r})v(\vec{r})d^3r = \int v(\vec{r})\delta n(\vec{r})d^3r \quad (\text{A.41})$$

$$\delta \int n(\vec{r})d^3r = \int \delta n(\vec{r})d^3r \quad (\text{A.42})$$

$$\delta E_{XC}[n] = \int \left(\frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n} \right) \delta n(\vec{r})d^3r \quad (\text{A.43})$$

e substituindo as expressões A.39-A.43 em A.38 temos

$$\int d^3r \left\{ \left(\frac{\delta T_S}{\delta n} \right) + \int d^3r' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + v(\vec{r}) + \left(\frac{\delta E_{XC}}{\delta n} \right) - \epsilon \right\} \delta n(\vec{r}) = 0 \quad (\text{A.44})$$

Além disso, $n(\vec{r})$ pode ser expressa em termos de um conjunto de N funções ortonormais

$$n(\vec{r}) = \sum_{k=1}^N \phi_k^*(\vec{r})\phi_k(\vec{r}). \quad (\text{A.45})$$

Para partículas não interagentes

$$T_S[n] = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \int d^3r \vec{\nabla} \phi_k^*(\vec{r}) \cdot \vec{\nabla} \phi_k(\vec{r}) \quad (\text{A.46})$$

e, escolhendo

$$\delta n(\vec{r}) = \left\{ \delta \phi_j^*(\vec{r}) \right\} \phi_j(\vec{r}) \quad (\text{A.47})$$

teremos

$$\delta T_S = \int d^3r \vec{\nabla} \delta \phi_j^*(\vec{r}) \cdot \vec{\nabla} \phi_j(\vec{r}) \quad (\text{A.48})$$

Porém,

$$\begin{aligned} \int d^3r \vec{\nabla} \delta \phi_j^*(\vec{r}) \cdot \vec{\nabla} \phi_j(\vec{r}) &= \int d^3r \vec{\nabla} \cdot \{ \delta \phi_j^*(\vec{r}) \cdot \vec{\nabla} \phi_j(\vec{r}) \} - \int d^3r \delta \phi_j^*(\vec{r}) \nabla^2 \phi_j(\vec{r}) \\ &= \int d^3r \vec{\nabla} \cdot \{ \delta \phi_j^*(\vec{r}) \cdot \vec{\nabla} \phi_j(\vec{r}) \} - \int d^3r \delta \phi_j^*(\vec{r}) \nabla^2 \phi_j(\vec{r}) \end{aligned} \quad (\text{A.49})$$

Uma vez que ou $\phi = 0$ para $r \rightarrow \infty$, ou temos condições de contorno periódicas, o termo de superfície é nulo, ou seja:

$$\int d^3r \vec{\nabla} \cdot \{ \delta \phi_j^*(\vec{r}) \cdot \vec{\nabla} \phi_j(\vec{r}) \} = 0 \quad (\text{A.50})$$

A condição de mínimo implica em ser nula a expressão entre chaves na equação A.44, com o que, finalmente, chegamos às equações de KS:

$$\left\{ -\frac{\nabla^2}{2} + \int d^3r' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + v(\vec{r}) + v_{XC}(\vec{r}) \right\} \phi_j(\vec{r}) = \epsilon_j \phi_j(\vec{r}) \quad (\text{A.51})$$

onde $v_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}}{\delta n}$ é o potencial de exchange e correlação, sendo este termo derivado do funcional E_{XC} . O termo de exchange e correlação contém todos os efeitos de muitos corpos não incorporados na teoria de Hartree. Embora as equações de KS sejam exatas, não se pode atribuir qualquer significado às funções de onda $\phi_i(\vec{r})$ e aos autovalores ϵ_i , embora na prática sejam utilizados para descrever o sistema.

Para resolução da equação de KS (A.51), usualmente se expande as funções φ em uma base

$$\varphi_j(\vec{r}) = \sum_i c_{ij} \phi_i \quad (\text{A.52})$$

Então, a partir dessa expansão, o problema passa a ser a resolução da equação secular

$$(H - \epsilon S) c_i = 0 \quad (\text{A.53})$$

onde as matrizes H e S são

$$H_{ij} = \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle \quad \text{e} \quad S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle \quad (\text{A.54})$$

Aproximação local da densidade (LDA) para o termo de exchange e correlação

O termo de exchange e correlação v_{XC} engloba todos os efeitos de muitos corpos, inclusive o termo da energia cinética envolvendo interação entre os elétrons, que foi descartada do operador energia cinética total (equação A.46). O potencial de exchange e correlação v_{XC} surge como um potencial aditivo, local, que pode ser representado segundo a equação a seguir:

$$\begin{aligned} E_{XC}[n] &= \int n(\vec{r}) \epsilon_{XC}(n(\vec{r})) d^3r + \sum_i \int \left[\frac{\partial n(\vec{r})}{\partial x_i} \right] \epsilon_{XC,i}(n(\vec{r})) d^3r + \\ &+ \sum_{ij} \int \left[\frac{\partial^2 n(\vec{r})}{\partial x_i \partial x_j} \right] \epsilon_{XC,ij}(n(\vec{r})) d^3r + \dots \end{aligned} \quad (\text{A.55})$$

Se $n(\vec{r})$ varia muito lentamente pode-se considerar somente o primeiro termo para o funcional $E_{XC}[n]$, que não leva em consideração o gradiente de $n(\vec{r})$. Esta é a LDA [28, 58]:

$$E_{XC}^{LDA}[n] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{XC}^{LDA}(n(\vec{r})) d^3r \quad (\text{A.56})$$

onde $e_{XC}(n(\vec{r}))$ representa a energia de exchange e correlação por partícula, para um gás homogêneo de densidade $n(\vec{r})$. Nas equações de KS:

$$v_{XC}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}}{\delta n} = \frac{\partial [n\epsilon_{XC}^{LDA}(n)]}{\partial n} = \mu_{XC}(\vec{r}) \quad (\text{A.57})$$

sendo μ_{XC} é a parte de exchange e correlação do potencial químico que pode ser fragmentada independentemente nos termos de exchange (μ_X) e de correlação (μ_C).

Nesta aproximação, as equações de KS são:

$$\left\{ -\frac{\nabla^2}{2} + v(\vec{r}) + \mu_{XC}(\vec{r}) + \int d^3r' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right\} \phi_j(\vec{r}) = \epsilon_j \phi_j(\vec{r}) \quad (\text{A.58})$$

onde $n(\vec{r})$ é dada pela equação A.45 e μ_{XC} pela A.57. Usando A.58 e o funcional representado pela equação A.35, a energia do estado fundamental é dada por

$$E^{LDA}[n] = \sum_i \epsilon_i - \int \int d^3r d^3r' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{XC}[n] - \int \mu_{XC}(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3r \quad (\text{A.59})$$

onde i percorre todos os estados ocupados de partícula única associados com a equação de KS (equação A.58).

As equações

$$\int d^3r' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + v(\vec{r}) = \varphi(\vec{r}) \quad (\text{A.60})$$

$$\left\{ -\frac{\nabla^2}{2} + \varphi(\vec{r}) + \mu_{XC}(\vec{r}) \right\} \phi_j(\vec{r}) = \epsilon_j \phi_j(\vec{r}) \quad (\text{A.61})$$

$$n(\vec{r}) = \sum_{k=1}^N \phi_k^*(\vec{r}) \phi_k(\vec{r}) \quad (\text{A.62})$$

devem ser resolvidas autoconsistentemente. Considera-se um valor inicial para $n(\vec{r})$ e, a partir dele, constrói-se $\varphi(\vec{r})$ e $\mu_{XC}(n)$. Um novo $n(\vec{r})$ é calculado pelas equações

A.61 e A.62. Este processo termina quando o novo $n(\vec{r})$ for igual ao do processo anterior (dentro de um critério de convergência pré-determinado). Uma generalização da aproximação LDA descrita pela equação A.56 é a *Aproximação Local da Densidade de Spin - LSDA*, que leva em consideração a polarização de spin, e pode ser descrita pela equação a seguir:

$$E_{XC}^{LSDA} [n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3r n \epsilon_{XC}^{unif} (n_{\uparrow}, n_{\downarrow}) \quad (\text{A.63})$$

onde ϵ_{XC}^{unif} é a energia de exchange e correlação por partícula de um gás de elétrons uniforme e $n = n_{\uparrow} + n_{\downarrow}$.

Aproximação Generalizada do Gradiente (GGA) para o termo de exchange e correlação

Além da LDA, outra aproximação é a generalizada do gradiente (GGA - “generalized gradient approximation”), que pode ser descrita pela equação

$$E_{XC}^{GGA} [n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3r f (n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \nabla n_{\uparrow}, \nabla n_{\downarrow}) \quad (\text{A.64})$$

Esta aproximação é uma generalização do segundo termo da equação A.55. Esta aproximação semi-local não reproduz todo o comportamento do funcional exato, porém quando comparada com a LSDA, melhora a energia total, as barreiras de energia e as diferenças na energia estrutural, como a energia de coesão. O funcional de exchange e correlação de Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) [27], utilizado em nossos cálculos, foi construído de tal forma a satisfazer as condições energeticamente significantes, ou seja, leva em consideração as variações da densidade com a distância.

Nessa construção, para a correlação é utilizada a forma

$$E_C^{GGA}[n \uparrow, n \downarrow] = \int d^3r n [\epsilon_C^{unif}(r_s, \zeta) + H(r_s, \zeta, t)] \quad (\text{A.65})$$

onde $r_s = \left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{9\pi}{4k_F^3}\right)^{\frac{1}{3}}$, o raio local de Seitz, é definido como sendo o raio da esfera cujo volume é igual ao volume por elétron de condução, $\zeta = \frac{n \uparrow - n \downarrow}{n}$ é a polarização de spin relativa, e $t = \frac{|\nabla n|}{2\phi k_s n}$ é um gradiente da densidade adimensional. $\phi(\zeta) = \frac{1}{2} \left\{ (1 + \zeta)^{\frac{2}{3}} + (1 - \zeta)^{\frac{2}{3}} \right\}$ é um fator de escala e $k_s = \sqrt{\frac{4k_F}{\pi a_0}}$ é o fator de blindagem de Thomas-Fermi $\left(a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}\right)$. O termo H na equação A.65 foi construído levando-se em consideração três condições:

1. No limite de variações suaves da densidade eletrônica ($t \rightarrow 0$), H é dada por uma expansão do gradiente em segunda ordem

$$H \rightarrow \frac{e^2}{a_0} \beta \phi^3 t^2 \quad (\text{A.66})$$

onde $\beta \simeq 0,066725$. Este é o limite de alta densidade ($r_s \rightarrow 0$) de coeficientes fracamente dependentes de r_s para a energia de correlação.

2. No limite de variações intensas ($t \rightarrow \infty$)

$$H \rightarrow -\epsilon_C^{unif} \quad (\text{A.67})$$

Nesse caso, a densidade de energia de exchange e o potencial de exchange dominam sobre a correlação, para longas distâncias do centro considerado. Isso não ocorre na aproximação LSDA.

3. No caso de um escalonamento uniforme para o limite de altas densidades

$$(n(\vec{r}) \rightarrow \lambda^3 n(\lambda \vec{r}) \quad \text{e} \quad \lambda \rightarrow \infty)$$

a energia de correlação deve tender a uma constante. Então

$$\epsilon_C^{unif}(r_s, \zeta) \rightarrow \frac{e^2}{a_0} \phi^3 \left[\gamma \ln \left(\frac{r_s}{a_0} \right) - \omega \right] \quad (\text{A.68})$$

onde γ e ω são funções de ζ que, para $\zeta = 0$, assumem os valores

$$\gamma = \frac{1}{\pi^2} (1 - \ln 2) \simeq 0,031091$$

e

$$\omega \simeq 0,046644$$

de tal forma que

$$H \rightarrow \frac{e^2}{a_0} \gamma \phi^3 \ln t^2 \quad (\text{A.69})$$

As condições (1), (2) e (3) são satisfeitas pelo “ansatz”

$$H = \frac{e^2}{a_0} \gamma \phi^3 \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right\} \quad (\text{A.70})$$

onde $A = \frac{\beta}{\gamma} \left\{ \exp \left[\frac{-\epsilon_C^{unif}}{\frac{\gamma \phi^3 e^2}{a_0}} \right] - 1 \right\}^{-1}$. Assim, H tende à equação A.66 para $t \rightarrow 0$ e cresce monotonicamente até o limite da equação A.67 para $t \rightarrow \infty$. Em um escalonamento uniforme para o limite de alta densidade, E_C^{GGA} tende a

$$E_C^{GGA} \rightarrow -\frac{e^2}{a_0} \int d^3 r n \gamma \phi^3 \ln \left[1 + \frac{1}{\frac{\chi s^2}{\phi^2} + \left(\frac{\chi s^2}{\phi^2} \right)^2} \right] \quad (\text{A.71})$$

onde $s = \frac{|\nabla n|}{2k_F n} = \left(\frac{r_s}{a_0} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\phi t}{c}$ é outra forma de gradiente da densidade adimensional, mais adequada neste caso, $c = \left(\frac{3\pi^2}{16} \right)^{\frac{1}{3}} \simeq 1,2277$ e $\chi = \frac{\beta}{\gamma} c^2 \exp \left(-\frac{\omega}{\gamma} \right) \simeq 0,72161$.

Na construção do funcional de exchange, serão consideradas quatro condições:

1. Considerando densidade uniforme, como na condição (3) anterior, E_X deve escalonar da mesma forma que λ . Então, para $\zeta = 0$

$$E_X^{GGA} = \int d^3 r n \epsilon_X^{unif}(n) F_X(s) \quad (\text{A.72})$$

onde $\epsilon_X^{unif} = -\frac{3e^2 k_F}{4\pi}$. Para recuperar o limite correto do gás uniforme, é imposta a condição $F_X(0) = 1$.

2. A energia de exchange exata obedece à relação

$$E_X[n_\uparrow, n_\downarrow] = \frac{1}{2} (E_X[2n_\uparrow] + E_X[2n_\downarrow]) \quad (\text{A.73})$$

3. Para o caso de um gás de elétrons uniforme sem polarização de spin, isto é, para pequenas variações da densidade em torno da densidade uniforme, a aproximação LSDA é uma excelente aproximação para a energia de exchange e correlação, enquanto que a expansão do gradiente não. Para recuperar a resposta linear da LSDA, devemos ter

$$F_X(s) \rightarrow 1 + \mu s^2 \quad \text{para} \quad s \rightarrow 0 \quad (\text{A.74})$$

onde $\mu = \frac{\beta\pi^2}{3} \simeq 0,21951$, é o coeficiente efetivo do gradiente para o termo de exchange.

4. A relação de Lieb-Oxford

$$E_X[n_\uparrow, n_\downarrow] \geq E_{XC}[n_\uparrow, n_\downarrow] \geq -1,679e^2 \int d^3r n^{\frac{4}{3}} \quad (\text{A.75})$$

será satisfeita se o fator para polarização de spin

$$F_X(\zeta = 1, s) = 2^{\frac{1}{3}} F_X\left(\frac{s}{2^{\frac{1}{3}}}\right)$$

crescer gradualmente com s até um valor máximo de s menor ou igual a 2,273, isto é, $F_X(s) \leq 1,804$.

Uma função $F_X(s)$ que satisfaz as relações A.74 e A.75 é

$$F_X(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu s^2}{\kappa}} \quad (\text{A.76})$$

onde $\kappa = 0,804$, nesse caso.

Para interpretar a não-localidade dessa GGA, foi definido um fator F_{XC} sobre o termo local de exchange

$$E_{XC}^{GGA}[n_\uparrow, n_\downarrow] = \int d^3r n \epsilon_X^{unif}(n) F_{XC}(r_s, \zeta, s) \quad (\text{A.77})$$

sendo que a aproximação LSDA corresponde a

$$F_{XC}(r_s, \zeta, s) \rightarrow F_{XC}(r_s, \zeta, 0)$$

A equação A.77 representa exatamente qualquer GGA quando ζ é independente de $\vec{r}$, e é sempre aproximadamente válida.

Apêndice B

Propriedades ópticas

O valor do gap fundamental da maioria dos materiais semicondutores varia em uma gama de valores que vai até aproximadamente seis elétron-Volts. Alguns fótons com energias apropriadas são capazes de excitar elétrons da banda de valência para a de condução. Com isto, o espectro óptico de um semicondutor fornece elementos importantes para o conhecimento de suas propriedades eletrônicas. Além deste mecanismo de espalhamento, os fótons podem também interagir com os fônons da rede e com elétrons localizados em níveis de energia introduzidos por defeitos da rede e/ou impurezas. As propriedades ópticas destes materiais são a base de muitas aplicações tecnológicas importantes, tais como lasers, diodos emissores de luz e fotodetectores. Nesta última classe de aplicações se inclui o HgI_2 , que é objeto de estudo deste trabalho, onde espalhamentos inter-bandas são os mais importantes processos de espalhamento de fótons.

B.1 Propriedades ópticas de semicondutores

B.1.1 Eletrodinâmica macroscópica

Em um meio dielétrico, uma onda eletromagnética externa, senoidal,

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{r}, \omega) \sin(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t), \quad (\text{B.1})$$

onde $\vec{q}$ é o seu vetor de onda e ω sua frequência, irá induzir um vetor polarização $\vec{P}$ que está relacionado com o campo aplicado através da expressão

$$P_i(\vec{r}', t') = \sum_j \int \chi_{ij}(\vec{r}, \vec{r}', t, t') E_j(\vec{r}, t) d\vec{r} dt, \quad (\text{B.2})$$

sendo χ_{ij} o tensor suscetibilidade elétrica. Na ausência de perturbações dependentes do tempo, o tempo é homogêneo, e se o espaço também o for, teremos

$$P_i(\vec{r}', t') = \int \chi_{ij}(|\vec{r} - \vec{r}'|, |t - t'|) E_j(\vec{r}, t) d\vec{r} dt. \quad (\text{B.3})$$

Usando o teorema da convolução, a equação (B.3) pode ser expressa em termos da transformada de Fourier de $\vec{P}$, χ e $\vec{E}$ [62], ou seja

$$P_i(\vec{q}, \omega) = \chi_{ij}(\vec{q}, \omega) \cdot E_j(\vec{q}, \omega). \quad (\text{B.4})$$

Para comparações com resultados experimentais, é conveniente definir um outro tensor complexo, o tensor dielétrico $\epsilon_{ij}(\vec{q}, \omega)$, que relaciona o vetor deslocamento elétrico $\vec{D}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{r}, t) + 4\pi\vec{P}(\vec{r}, t)$, com o campo elétrico $\vec{E}(\vec{r}, t)$, através de suas transformadas de Fourier:

$$D_i(\vec{q}, \omega) = \epsilon_{ij}(\vec{q}, \omega) \cdot \vec{E}_j(\vec{q}, \omega). \quad (\text{B.5})$$

Assim, $\chi_{ij}(\vec{q}, \omega)$ e $\epsilon(\vec{q}, \omega)$ estão relacionados por

$$\epsilon_{ij}(\vec{q}, \omega) = 1 + 4\pi\chi_{ij}(\vec{q}, \omega). \quad (\text{B.6})$$

As partes real e imaginária de $\epsilon(\vec{q}, \omega)$ serão denotadas por $\epsilon_r(\vec{q}, \omega)$ e $\epsilon_i(\vec{q}, \omega)$, respectivamente, ou seja

$$\epsilon(\vec{q}, \omega) = \epsilon_r(\vec{q}, \omega) + i\epsilon_i(\vec{q}, \omega), \quad (\text{B.7})$$

sendo algumas de suas propriedades, devido ao fato de $\epsilon(\vec{r}, t)$ ser uma função real do espaço e do tempo, dadas por:

$$\begin{aligned} \epsilon(-\vec{q}, -\omega) &= \epsilon^*(\vec{q}, \omega) \\ \epsilon_{ij}(\vec{q}, \omega) &= \epsilon_{ji}(-\vec{q}, \omega), \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

onde ϵ^* indica o complexo conjugado de ϵ .

Na maioria dos casos que iremos estudar, o comprimento de onda do fóton é muito maior que os parâmetros de rede ou de outras dimensões relevantes relacionadas com o material semicondutor, como o raio do exciton. Dessa forma, pode-se considerar nulo o vetor de onda $\vec{q}$ do fóton. Assim, o tensor dielétrico pode ser abreviado por $\epsilon(\omega)$. $\epsilon(\vec{r}, \omega)$ será então proporcional à função delta de Dirac $\delta(\vec{r})$. Isso significa que a resposta ao campo elétrico $\vec{E}(\vec{r})$ é local, ou seja, $\vec{D}(\vec{r})$ depende somente do campo elétrico aplicado no ponto $\vec{r}$. Por outro lado, se ϵ dependesse de $\vec{q}$, sua transformada

de Fourier dependeria de $\vec{r} \cdot \vec{r}'$, e a resposta seria não-local. A variação de ϵ com $\vec{q}$ é chamada dispersão espacial.

As propriedades ópticas macroscópicas de um meio isotrópico podem ser caracterizadas por um índice de refração complexo $\tilde{n}$. A parte real n de $\tilde{n}$ é geralmente referida como índice de refração, enquanto sua parte imaginária χ como coeficiente de extinção. O coeficiente de reflexão de incidência normal ao meio, ou reflectância, R , de um meio isotrópico semi-infinito, no vácuo, é dado por

$$R = \left| \frac{\tilde{n} - 1}{\tilde{n} + 1} \right|^2. \quad (\text{B.9})$$

Quando fótons são absorvidos ao passarem através de um meio, de um ponto $\vec{r}_1$ para um outro ponto $\vec{r}_2$, o coeficiente de absorção α do meio é definido por

$$I(\vec{r}_2) = I(\vec{r}_1) e^{-\alpha |\vec{r}_2 - \vec{r}_1|}, \quad (\text{B.10})$$

onde $I(\vec{r})$ é a intensidade em $\vec{r}$. O coeficiente de absorção α está relacionado a χ por

$$\alpha = \frac{4\pi\chi}{\lambda_0}, \quad (\text{B.11})$$

onde λ_0 é o comprimento de onda do fóton incidente, no vácuo. A quantidade α^{-1} é conhecida como profundidade de penetração óptica e o índice de refração complexo $\tilde{n}$ está relacionado a $\epsilon(\omega)$ por

$$\epsilon(\omega) = (\tilde{n})^2. \quad (\text{B.12})$$

Uma vez obtido o índice de refração complexo, a parte real pode ser determinada

através das relações de Kramers-Kronig (KKRs), apresentadas a seguir.

B.2 Relações de Kramers-Kronig (KKRs)

As partes real e imaginária do índice de refração $\tilde{n}$ não são independentes entre si. Elas estão ligadas por meio de uma relação de dispersão. No caso em que a intensidade do campo eletromagnético incidente é fraca, existirá uma relação linear entre o campo elétrico e a polarização induzida e, portanto, $\chi(\omega)$ e $\epsilon(\omega)$ descreverão uma resposta linear do meio ao campo externo. Quando uma relação linear deste tipo é considerada como função da frequência, isto é, como função do tempo, ela deve satisfazer o princípio da causalidade, ou seja, a existência da polarização, que é uma resposta ao campo externo aplicado, não deve preceder à aplicação do campo. Esta condição requer que as partes real e imaginária da função dielétrica complexa satisfaçam as relações de Kramers-Kronig (KKRs):

$$\begin{aligned}\epsilon_r(\omega) - 1 &= \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_i(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \\ \epsilon_i(\omega) &= -\frac{2\omega}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\epsilon_r(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega',\end{aligned}\tag{B.13}$$

onde $\mathcal{P}$ indica o valor principal da integral.

As relações de Kramers-Kronig podem ser deduzidas a partir da relação entre o deslocamento $\vec{D}$ e o campo elétrico $\vec{E}$, a qual, em termos da frequência ω , é dada por:

$$\vec{D}(\vec{r}, \omega) = \epsilon(\omega) \vec{E}(\vec{r}, \omega)\tag{B.14}$$

Nesse caso, se tratarmos as coordenadas espaciais como parâmetros, as integrais

de Fourier no tempo e na frequência podem ser escritas como:

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \vec{D}(\vec{r}, \omega) e^{-i\omega t} d\omega \quad (\text{B.15})$$

e

$$\vec{D}(\vec{r}, \omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \vec{D}(\vec{r}, t') e^{i\omega t'} dt' \quad (\text{B.16})$$

e, da mesma forma, para $\vec{E}$.

Substituindo a equação B.14 em B.15, temos

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \epsilon(\omega) \vec{E}(\vec{r}, \omega) e^{-i\omega t} d\omega \quad (\text{B.17})$$

Manipulando a equação anterior:

$$\begin{aligned} \vec{D}(\vec{r}, t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \epsilon(\omega) \vec{E}(\vec{r}, \omega) + [\vec{E}(\vec{r}, \omega) - \vec{E}(\vec{r}, \omega)] \right\} e^{-i\omega t} d\omega \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} [\epsilon(\omega) - 1] \vec{E}(\vec{r}, \omega) e^{-i\omega t} d\omega + \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \vec{E}(\vec{r}, \omega) e^{-i\omega t} d\omega \end{aligned}$$

Mas,

$$\vec{E}(\vec{r}, \omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \vec{E}(\vec{r}, t') e^{i\omega t'} dt' \quad (\text{B.18})$$

Então, a equação B.18 pode ser escrita como

$$\begin{aligned} \vec{D}(\vec{r}, t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \vec{E}(\vec{r}, \omega) e^{-i\omega t} d\omega + \\ &+ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} [\epsilon(\omega) - 1] \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \vec{E}(\vec{r}, t') e^{i\omega t'} dt' d\omega \end{aligned} \quad (\text{B.19})$$

Chamando $t' = t - \tau$, então

$$\begin{aligned} \vec{D}(\vec{r}, t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \vec{E}(\vec{r}, \omega) e^{-i\omega t} d\omega + \\ &+ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} [\epsilon(\omega) - 1] \left\{ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \vec{E}(\vec{r}, t - \tau) e^{-i\omega \tau} d\tau \right\} d\omega \end{aligned} \quad (\text{B.20})$$

$$\begin{aligned}\vec{D}(\vec{r}, t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \vec{E}(\vec{r}, \omega) e^{-i\omega t} d\omega + \\ &+ \int_{-\infty}^{\infty} \vec{E}(\vec{r}, t - \tau) \left\{ \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} [\epsilon(\omega) - 1] e^{-i\omega\tau} d\omega \right\} d\tau\end{aligned}\quad (\text{B.21})$$

Dessa forma, a equação B.21 pode ser reescrita como:

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{r}, t) + \int_{-\infty}^{\infty} G(\tau) \vec{E}(\vec{r}, t - \tau) d\tau \quad (\text{B.22})$$

onde

$$G(\tau) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} [\epsilon(\omega) - 1] e^{-i\omega\tau} d\omega \quad (\text{B.23})$$

Uma vez que somente valores de campo elétrico anteriores ao instante t contribuem para o deslocamento, então a equação B.22 pode ser escrita como:

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{r}, t) + \int_0^{\infty} G(\tau) \vec{E}(\vec{r}, t - \tau) d\tau \quad (\text{B.24})$$

para um meio isotrópico e uniforme. Portanto

$$\epsilon(\omega) = 1 + \int_0^{\infty} G(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau \quad (\text{B.25})$$

Podemos utilizar o teorema de Cauchy para resolver a integral acima (supondo $\epsilon(\omega)$ analítica). Nesse caso, a integral de Cauchy pode ser escrita como:

$$\begin{aligned}\epsilon(z) &= 1 + \frac{1}{2\pi i} \int_C \frac{[\epsilon(\omega') - 1]}{\omega' - z} d\omega' \\ &= 1 + \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{[\epsilon(\omega') - 1]}{\omega' - z} d\omega'\end{aligned}\quad (\text{B.26})$$

Escrevemos $z = \omega + i\epsilon$ e, então,

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{[\epsilon(\omega') - 1]}{\omega' - \omega - i\epsilon} d\omega' \quad (\text{B.27})$$

Utilizando a relação

$$\frac{1}{\omega' - \omega i\epsilon} = \mathcal{P} \left(\frac{1}{\omega' - \omega} \right) + \pi i \delta(\omega' - \omega) \quad (\text{B.28})$$

sendo $\mathcal{P}$ a parte principal.

Assim,

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{1}{2\pi i} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{[\epsilon(\omega') - 1]}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (\text{B.29})$$

sendo as partes real e imaginária escritas como:

$$\begin{aligned} \epsilon_r(\omega) - 1 &= \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \epsilon_i(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \\ \epsilon_i(\omega) &= -\frac{2\omega}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon_r(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \end{aligned} \quad (\text{B.30})$$

que são as relações de Kramers-Kronig representadas na equação B.13.

B.3 Teoria microscópica da função dielétrica

Uma aproximação semi-clássica será utilizada para compor o hamiltoniano que descreve as interações entre um campo elétrico externo e elétrons de Bloch em um semicondutor. Neste tratamento, o campo eletromagnético é descrito classicamente, enquanto que os elétrons são descritos por funções de onda quantum-mecânicas. Partimos, assim, do hamiltoniano, não-perturbado, de um elétron:

$$\mathcal{H}_0 = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}), \quad (\text{B.31})$$

onde $V(\vec{r})$ é o potencial de um elétron.

Para descrever campos eletromagnéticos introduz-se o potencial vetor $\vec{A}(\vec{r}, t)$ e o potencial escalar $\phi(\vec{r}, t)$. Devido à invariância de “gauge”, a escolha desses potenciais não é única. Então, por simplicidade, utilizamos o “gauge” de Coulomb, onde

$$\phi = 0 \quad \text{e} \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0. \quad (\text{B.32})$$

Nesse “gauge”, os campos elétrico $\vec{E}$ e magnético $\vec{B}$ são dados por

$$\vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \quad \text{e} \quad \vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A} \quad (\text{B.33})$$

onde c é a velocidade da luz.

O hamiltoniano clássico de uma carga Q na presença de um campo magnético externo pode ser obtida substituindo-se o momento $\vec{P}$ por $\vec{P} - \frac{Q\vec{A}}{c}$. Da mesma forma, no hamiltoniano quantum-mecânico que descreve o movimento de uma carga $-e$ em um campo eletromagnético externo pode ser obtido substituindo-se o operador momento $\hat{p}$ por $\hat{p} + \frac{e\vec{A}}{c}$:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \left[\hat{p} + \frac{e\vec{A}}{c} \right]^2 + V(\vec{r}). \quad (\text{B.34})$$

Lembrando que $[\hat{p}, \vec{A}] \neq 0$, o termo $\left[\hat{p} + \frac{e\vec{A}}{c} \right]^2$ pode ser desenvolvido como:

$$\frac{1}{2m} \left(\hat{p} + \frac{e\vec{A}}{c} \right)^2 = \frac{p^2}{2m} + \frac{e}{2mc} [\hat{p} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \hat{p}] + \frac{e^2 A^2}{2mc^2}. \quad (\text{B.35})$$

Usando a definição $\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}$, a aplicação de $\hat{p} \cdot \vec{A}$ em uma função $f(\vec{r})$ resulta em

$$(\hat{p} \cdot \vec{A}) f(\vec{r}) = \vec{A} \cdot \left[\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} f(\vec{r}) \right] + \left[\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \cdot \vec{A} \right] f(\vec{r}). \quad (\text{B.36})$$

Como $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$ (“gauge” de Coulomb), então

$$\frac{e}{2mc} \hat{p} \cdot \vec{A} = \frac{e}{2mc} \vec{A} \cdot \hat{p}. \quad (\text{B.37})$$

Como estamos interessados em tratar propriedades ópticas lineares, podemos desprezar o termo quadrático $\frac{e^2 A^2}{2mc^2}$ na equação (B.35) e escrever o hamiltoniano da interação como

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \frac{e}{mc} \vec{A} \cdot \hat{p}, \quad (\text{B.38})$$

onde o termo $\frac{e}{mc} \vec{A} \cdot \hat{p}$ descreve a interação entre a radiação e o elétron de Bloch. Este termo será denominado hamiltoniano de interação elétron-radiação e rotulado por $\mathcal{H}_{eR}$.

Iremos supor que o potencial vetor $\vec{A}$ seja pequeno suficiente de tal forma que se possa aplicar teoria de perturbação dependente do tempo na equação (B.38). Com isso podemos calcular a probabilidade de transição, por unidade de volume para a transição de um elétron no estado $|v\rangle$ da banda de valência (com energia E_v e vetor de onda $\vec{k}_v$) para um estado $|c\rangle$ da banda de condução (com energia E_c e vetor de onda $\vec{k}_c$). Para tanto, precisamos calcular o elemento de matriz $|\langle c | \mathcal{H}_{eR} | v \rangle|^2$:

$$|\langle c | \mathcal{H}_{eR} | v \rangle|^2 = \frac{e}{mc} \left| \langle c | \vec{A} \cdot \hat{p} | v \rangle \right|^2. \quad (\text{B.39})$$

$\vec{A}$ pode ser escrito como $A\hat{e}$, onde $\hat{e}$ é um vetor unitário paralelo a $\vec{A}$. A amplitude de $\vec{A}$ está relacionada com a do campo elétrico incidente $E(\vec{q}, \omega)$ por

$$A = -\frac{E}{2q} \left\{ e^{i(\vec{q}\cdot\vec{r}-\omega t)} + c.c. \right\}, \quad (\text{B.40})$$

onde *c.c.* significa complexo conjugado.

O cálculo do elemento de matriz $\langle c | \vec{A} \cdot \hat{p} | v \rangle$ envolve integração sobre o espaço. A integração no tempo do termo $e^{-i\omega t}$ na equação (B.40) e os fatores correspondentes nas funções de Bloch dos elétrons leva a

$$\int e^{\frac{iE_c t}{\hbar}} e^{-i\omega t} e^{-\frac{iE_v t}{\hbar}} dt \propto \delta [E_c(\vec{k}_c) - E_v(\vec{k}_v) - \hbar\omega]. \quad (\text{B.41})$$

Esse resultado significa que um elétron na banda de valência absorve a energia do fóton e é excitado para a banda de condução. Da mesma forma, o elemento de matriz do complexo conjugado (termo *c.c.* na equação (B.40), $\langle c | e^{i\omega t} | v \rangle$), fornece $\delta [E_c(\vec{k}_c) - E_v(\vec{k}_v) + \hbar\omega]$. Este termo é não nulo quando um elétron que inicialmente está na banda de condução emite um fóton e retorna à banda de valência. Uma vez que esse processo ocorre na presença de um campo externo, esse termo descreve um processo de emissão estimulada.

Por enquanto, apenas os processos descrevendo absorção serão tratados. Escrevendo as funções de Bloch para os elétrons na banda de condução e na banda de valência, respectivamente, como

$$\begin{aligned} |c\rangle &= u_{c,\vec{k}_c}(\vec{r}) e^{i\vec{k}_c \cdot \vec{r}} \\ |v\rangle &= u_{v,\vec{k}_v}(\vec{r}) e^{i\vec{k}_v \cdot \vec{r}}, \end{aligned} \quad (\text{B.42})$$

e usando a expressão para $\vec{A}$ da equação (B.40), obtemos

$$\left| \langle_c | \vec{A} \cdot \hat{p} | v \rangle \right|^2 = \frac{|\vec{E}|^2}{4q^2} \left| \int u_{c, \vec{k}_c}^* e^{i(\vec{q} - \vec{k}_c) \cdot \vec{r}} (\hat{e} \cdot \hat{p}) u_{v, \vec{k}_v} e^{i\vec{k}_v \cdot \vec{r}} d\vec{r} \right|^2. \quad (\text{B.43})$$

A aplicação do operador $\hat{p}$ nos fornece

$$\hat{p} (u_{v, \vec{k}_v} e^{i\vec{k}_v \cdot \vec{r}}) = e^{i\vec{k}_v \cdot \vec{r}} \hat{p} u_{v, \vec{k}_v} + \hbar \vec{k}_v u_{v, \vec{k}_v} e^{i\vec{k}_v \cdot \vec{r}}. \quad (\text{B.44})$$

A segunda parcela do segundo termo da equação (B.44) multiplicada por $u_{c, \vec{k}_c}^*$ e integrada no volume é nula, uma vez que $u_{c, \vec{k}_c}$ e $u_{v, \vec{k}_v}$ são ortogonais. Assim, resta na equação (B.43) a integral

$$\int u_{c, \vec{k}_c}^* e^{i(\vec{q} - \vec{k}_c + \vec{k}_v) \cdot \vec{r}} (\hat{e} \cdot \hat{p}) u_{v, \vec{k}_v} d\vec{r}, \quad (\text{B.45})$$

que pode ser decomposta em duas parcelas se definirmos $\vec{r} = \vec{R}_j + \vec{r}'$, onde $\vec{r}'$ é um vetor posição dentro da célula primitiva e $\vec{R}_j$ é um vetor de translação da rede. Devido à periodicidade de $u_{c, \vec{k}_c}$ e $u_{v, \vec{k}_v}$, obtemos

$$\begin{aligned} & \int u_{c, \vec{k}_c}^* e^{i(\vec{q} - \vec{k}_c + \vec{k}_v) \cdot \vec{r}} (\hat{e} \cdot \hat{p}) u_{v, \vec{k}_v} d\vec{r} = \\ & \sum_j e^{i(\vec{q} - \vec{k}_c + \vec{k}_v) \cdot \vec{R}_j} \int_{V_c} u_{c, \vec{k}_c}^* e^{i(\vec{q} - \vec{k}_c + \vec{k}_v) \cdot \vec{r}'} (\hat{e} \cdot \hat{p}) u_{v, \vec{k}_v} d\vec{r}', \end{aligned} \quad (\text{B.46})$$

onde V_c é o volume da célula primitiva.

A somatória sobre todos os vetores de translação $\vec{R}_j$ da rede é a função $\delta(\vec{q} - \vec{k}_c + \vec{k}_v)$.

Este resultado assegura que o vetor de onda é conservado no processo de absorção, ou seja,

$$\vec{q} + \vec{k}_v = \vec{k}_c. \quad (\text{B.47})$$

A equação (B.47) é uma consequência da simetria de translação do cristal e, portanto, deve ser satisfeita para todos os processos em um cristal perfeito. Assim, a integral sobre o volume da célula primitiva na equação (B.46) resulta em

$$\int_{V_c} u_{c,\vec{k}_c}^* e^{i(\vec{q}-\vec{k}_c+\vec{k}_v)\cdot\vec{r}'} (\hat{e} \cdot \hat{p}) u_{v,\vec{k}_v} d\vec{r}' = \int_{V_c} u_{c,\vec{k}_v+\vec{q}}^* (\hat{e} \cdot \hat{p}) u_{v,\vec{k}_v} d\vec{r}', \quad (\text{B.48})$$

expressão esta que pode ainda ser simplificada se tomarmos a expressão de Taylor quando o módulo de $\vec{q}$ for pequeno, escrevendo

$$u_{c,\vec{k}_v+\vec{q}} = u_{c,\vec{k}_v} + \vec{q} \cdot \vec{\nabla} u_{c,\vec{k}_v} + \dots \quad (\text{B.49})$$

e, finalmente, podemos encontrar o elemento de matriz da interação elétron-radiação

$$|\langle c | \hat{e} \cdot \hat{p} | v \rangle|^2 = \left| \int_{V_c} u_{c,\vec{k}_v}^* (\hat{e} \cdot \hat{p}) u_{v,\vec{k}_v} d\vec{r}' \right|^2, \quad (\text{B.50})$$

que é a aproximação de dipolo elétrico.

No código WIEN2k [16], o cálculo das propriedades ópticas foi implementado e os elementos de matriz

$$P_i = \langle v | \hat{p} \cdot \hat{e}_i | c \rangle, \quad (\text{B.51})$$

entre todas as combinações de estados das bandas e para cada vetor de onda $\vec{k}$, são gerados a partir dos autovalores e autovetores obtidos previamente e a parte real é obtida a partir das relações de Kramers-Kronig.

Apêndice C

Propriedades elásticas de cristais

Neste capítulo, apresentaremos o método utilizado para a obtenção das constantes elásticas de cristais, cujo desenvolvimento foi baseado em pequenas deformações nos parâmetros de rede dos materiais [43, 63, 64]. Neste desenvolvimento, o cristal será considerado um meio contínuo homogêneo e não uma rede periódica de átomos. Então, apresentaremos os procedimentos utilizados para determinação das constantes elásticas, a partir das deformações induzidas às estruturas. Serão consideradas as condições de pressão homogênea em todo o corpo, de equilíbrio estático e de ausência de forças gravitacionais e torques externos.

C.1 Bases teóricas para obtenção das constantes elásticas

A lei de Hooke e a segunda lei de Newton formam a base para o estudo das propriedades elásticas de cristais. Porém, antes de descrever as deformações no cristal,

será apresentada uma breve noção das teorias sobre o tensor tensão e o tensor pressão.

A tensão (*strain*) no material será descrita em termos das componentes $\epsilon_{\alpha\beta}$, onde α e β representam as coordenadas cartesianas x , y e z . Quanto às deformações sofridas pelo material, essas podem ser descritas através das variações das posições relativas quando o corpo é sujeito a pressões externas. A figura C.1 representa as as variações sofridas pelo corpo.

Figura C.1: Representação das deformações sofridas por um corpo.

Consideremos dois pontos P e Q, cuja distância é $d\vec{r}$ antes de sofrer a tensão. Quando tensionado, o ponto P é deslocado de uma distância $\vec{u}(\vec{R}_0)$, quando assume a posição P', enquanto o ponto Q se desloca de $\vec{u}(\vec{R}_0 + d\vec{r})$, assumindo a posição Q'. Nessa nova configuração, a distância entre P' e Q' é $d\vec{r}'$. Com essa deformação, a distância relativa entre P'Q' e PQ é $d\vec{u}$. Tomando apenas as deformações de primeira ordem, a expansão de Taylor fornece

$$d\vec{u} = \vec{u}(\vec{r}_0 + d\vec{r}) - \vec{u}(\vec{r}_0) = d\vec{r} \cdot \vec{\nabla} \vec{u} \quad (\text{C.1})$$

ou, de forma equivalente

$$du_i = \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} \right) dx_k \quad (\text{C.2})$$

sendo u_i ($i=1,2,3$) as componentes do vetor $\vec{u}$ e $\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} \right)$ um elemento do tensor denominado tensor deslocamento ϵ , um tensor de segunda ordem associado ao termo $\vec{\nabla} \vec{u}$. Assim, podemos escrever

$$d\vec{u} = \epsilon d\vec{r} \quad (\text{C.3})$$

O tensor deslocamento ϵ pode ser descrito em termos de sua parte simétrica e antissimétrica

$$\epsilon_{ik} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_k}{\partial x_i} - \frac{\partial u_i}{\partial x_k} \right) \quad (\text{C.4})$$

A parte antissimétrica do tensor pode ser identificada como uma rotação puro e não influencia nas deformações. Já a parte simétrica representa o tensor tensão e descreve a razão entre a variação $|d\vec{u}|$ da distância deslocada e a distância $|d\vec{r}|$. Esta razão pode ser substituída pela projeção de $d\vec{u}$ em $d\vec{r}$, que é representada por $\frac{|d\vec{u} \cdot d\vec{r}|}{|d\vec{r}|}$. Assim, os elementos do tensor tensão serão

$$\epsilon_{ik} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right) \quad (\text{C.5})$$

Utilizando as coordenadas cartesianas, após a deformação descrita anteriormente, os eixos se distorcem tanto na direção quanto no comprimento, de tal forma que os novos eixos $\mathbf{x}'$, $\mathbf{y}'$ e $\mathbf{z}'$ são descritos em termos dos antigos $\mathbf{x}$, $\mathbf{y}$ e $\mathbf{z}$, de acordo com as relações:

$$\begin{aligned} \mathbf{x}' &= (1 + \epsilon_{xx})\hat{\mathbf{x}} + \epsilon_{xy}\hat{\mathbf{y}} + \epsilon_{xz}\hat{\mathbf{z}} \\ \mathbf{y}' &= \epsilon_{yx}\hat{\mathbf{x}} + (1 + \epsilon_{yy})\hat{\mathbf{y}} + \epsilon_{yz}\hat{\mathbf{z}} \\ \mathbf{z}' &= \epsilon_{zx}\hat{\mathbf{x}} + \epsilon_{zy}\hat{\mathbf{y}} + (1 + \epsilon_{zz})\hat{\mathbf{z}} \end{aligned} \quad (\text{C.6})$$

onde os coeficiente $\epsilon_{\alpha\beta}$ definem a deformação. Os componentes da diagonal do tensor C.5 (ϵ_1 , ϵ_2 e ϵ_3) representam os estiramentos e são definidos através das relações

$$e_{xx} = \epsilon_{xx}; \quad e_{yy} = \epsilon_{yy}; \quad e_{zz} = \epsilon_{zz}$$

enquanto os demais componentes, fora da diagonal principal, representam as tensões de cisalhamento e são definidos através das relações

$$e_{xy} = \epsilon_{yx} + \epsilon_{xy}$$

$$e_{yz} = \epsilon_{zy} + \epsilon_{yz}$$

$$e_{zx} = \epsilon_{zx} + \epsilon_{xz}$$

Descartando as rotações simples, ou seja, as que não alteram os valores dos ângulos entre os eixos, temos as relações

$$\epsilon_{yx} = -\epsilon_{xy}; \quad \epsilon_{zy} = -\epsilon_{yz}; \quad \epsilon_{zx} = -\epsilon_{xz};$$

de tal forma que temos

$$\begin{aligned} \mathbf{x}' - \mathbf{x} &= e_{xx}\mathbf{x} + \frac{1}{2}e_{xy}\mathbf{y} + \frac{1}{2}e_{zx}\mathbf{z} \\ \mathbf{y}' - \mathbf{y} &= \frac{1}{2}e_{xy}\mathbf{x} + e_{yy}\mathbf{y} + \frac{1}{2}e_{yz}\mathbf{z} \\ \mathbf{z}' - \mathbf{z} &= \frac{1}{2}e_{zx}\mathbf{x} + \frac{1}{2}e_{yz}\mathbf{y} + e_{zz}\mathbf{z} \end{aligned} \tag{C.7}$$

Aplicando a deformação C.6 em um átomo originalmente na posição $\mathbf{r} = x\hat{\mathbf{x}} + y\hat{\mathbf{y}} + z\hat{\mathbf{z}}$, o deslocamento $\vec{\delta}$ da deformação é definido como

$$\vec{\delta} = \mathbf{r}' - \mathbf{r} = x(\mathbf{x}' - \hat{\mathbf{x}}) + y(\mathbf{y}' - \hat{\mathbf{y}}) + z(\mathbf{z}' - \hat{\mathbf{z}}) \tag{C.8}$$

Podemos redefinir $\mathbf{R}$ em termos de u , v e w , de acordo com a equação:

$$\mathbf{R}(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r})\mathbf{x} + v(\mathbf{r})\mathbf{y} + w(\mathbf{r})\mathbf{z} \tag{C.9}$$

Através da comparação entre as equações C.7 e C.9, temos as relações

$$e_{xx} = \frac{\partial u}{\partial x}; \quad e_{yy} = \frac{\partial v}{\partial y}; \quad e_{zz} = \frac{\partial w}{\partial z}$$

$$e_{xy} = \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y}; \quad e_{yz} = \frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z}; \quad e_{zx} = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x}$$

Uma vez definidas as componentes do tensor de tensão, definiremos os componentes do tensor de pressão (*stress*), que, por simetria, são nove: $X_x, X_y, X_z, Y_x, Y_y, Y_z, Z_x, Z_y, Z_z$. As letras maiúsculas indicam a direção da força e as minúsculas a normal ao plano sobre o qual a força está sendo aplicada. A figura C.2 representa um sólido sob pressão, cujas componentes do tensor pressão (σ_{ij}) estão também representados na figura.

Figura C.2: Representação das pressões às quais o sólido está sujeito.

Nessa representação, as forças que agem sobre o sólido são dadas por $\sigma_{ij}dA$, onde dA é o elemento de área sobre a qual está sendo aplicada a força. Os elementos diagonais σ_{ii} são as pressões normais e o elementos fora da diagonal σ_{ij} são as pressões

de cisalhamento. Assim, o tensor pressão pode ser representado como

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{C.10})$$

No caso de um cubo, o número de componentes cai para seis ($X_x, Y_y, Z_z, Y_z, Z_x, X_y$), uma vez que, impondo torque zero, temos:

$$Y_z = Z_y; \quad Z_x = X_z; \quad X_y = Y_x$$

Segundo a lei de Hooke, a tensão é diretamente proporcional à pressão, para pequenas deformações. Dessa forma, os componentes do tensor de pressão são funções lineares dos componentes do tensor de tensão:

$$\begin{aligned} X_x &= C_{11}e_{xx} + C_{12}e_{yy} + C_{13}e_{zz} + C_{14}e_{yz} + C_{15}e_{zx} + C_{16}e_{xy} \\ Y_y &= C_{21}e_{xx} + C_{22}e_{yy} + C_{23}e_{zz} + C_{24}e_{yz} + C_{25}e_{zx} + C_{26}e_{xy} \\ Z_z &= C_{31}e_{xx} + C_{32}e_{yy} + C_{33}e_{zz} + C_{34}e_{yz} + C_{35}e_{zx} + C_{36}e_{xy} \\ Y_z &= C_{41}e_{xx} + C_{42}e_{yy} + C_{43}e_{zz} + C_{44}e_{yz} + C_{45}e_{zx} + C_{46}e_{xy} \\ Z_x &= C_{41}e_{xx} + C_{42}e_{yy} + C_{43}e_{zz} + C_{44}e_{yz} + C_{45}e_{zx} + C_{46}e_{xy} \\ X_y &= C_{61}e_{xx} + C_{62}e_{yy} + C_{63}e_{zz} + C_{64}e_{yz} + C_{65}e_{zx} + C_{66}e_{xy} \end{aligned} \quad (\text{C.11})$$

onde os termos X_i estão relacionados com os termos σ_{ij} , uma vez que e_{ij} estão relacionados com ϵ_{ij} , conforme descrição anterior, e os termos σ_{ij} são dados pela equação

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\epsilon_{kl} \quad (\text{C.12})$$

Os termos C_{11}, C_{12} , etc, são denominados modulos de elasticidade. A energia

total do sistema é definida como

$$E_T = E_T^0 + P(V - V_0) + \phi_{elast} \quad (C.13)$$

onde

$$P = - \left(\frac{\partial E_T^0}{\partial V} \right)_{V_0}$$

Em 1ª ordem, a rede que sofreu deformações (vetores $\vec{a}$) está relacionada com a rede original (vetores $\vec{a}_0$) por

$$\vec{a} = (\mathbf{I} + \epsilon) \cdot \vec{a}_0 \quad (C.14)$$

onde $\mathbf{I}$ é a matriz identidade.

Segundo a lei de Hooke, as constantes elásticas são definidas pela energia elástica, conforme

$$\phi_{elast} = \frac{V}{2} C_{ijkl} \epsilon_{ij} \epsilon_{kl} \quad (i, j, k, l = 1, 2, 3) \quad (C.15)$$

ou, na notação de Voigt

$$\phi_{elast} = \frac{V}{2} C_{ij} \epsilon_i \epsilon_j \quad (i, j = 1, 2, 3, 4, 5, 6) \quad (C.16)$$

A equivalência entre as notações de Voigt e a natural está relacionada na tabela III.1.

Tabela III.1: Equivalência entre as notações de Voigt e a natural.

Natural	11	22	33	23	13	12
Voigt	1	2	3	4	5	6

Como a tensão é diretamente proporcional à pressão, temos

$$V - V_0 = V_0 Tr(\epsilon) = V_0 \sum_{i=1}^3 \epsilon_i \quad (C.17)$$

Então, é possível obter as constantes elásticas a partir da segunda derivada da energia total em relação às componentes do tensor de tensão:

$$C_{ij} = \frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial \epsilon_i \partial \epsilon_j} \quad (C.18)$$

C.2 Deformações em estruturas cúbicas

Um cristal cúbico possui apenas três constantes elásticas independentes: C_{11} , C_{12} e C_{44} . Portanto, três equações são necessárias para a determinação dessas constantes, ou seja, são necessários três tipos de tensão aplicadas ao cristal original. Apresentaremos dois procedimentos distintos, porém equivalentes do ponto de vista dos resultados. O primeiro trata as deformações segundo um procedimento implementado no código WIEN2k [16]. O segundo, mais geral, é um método utilizado para generalizar o cálculo para obtenção das constantes elásticas para outras estruturas além da cúbica.

C.2.1 Metodologia implementada no WIEN2k

Como mencionado anteriormente, são necessárias três deformações linearmente independentes para se obter as constantes elásticas de materiais com estrutura cúbica. O procedimento implementado no código WIEN2k utiliza o resultado da constante isotérmica de compressibilidade volumétrica (*bulk modulus*) como um dos parâmetros. Os três tipos de tensões que devem ser aplicadas ao cristal original são:

1. Com o primeiro tipo calcula-se o *bulk modulus* (B), que está relacionado com as constantes elásticas por

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) = V_0 \left(\frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial V^2} \right)_{V_0} \quad (C.19)$$

O valor do *bulk modulus* pode ser obtido diretamente a partir da variação do volume total da célula unitária, conforme metodologia implementada no WIEN2k para determinação da estrutura otimizada. Neste caso, varia-se linearmente todas as dimensões da célula primitiva.

2. O segundo tipo de tensão provoca variações tetragonais da rede cúbica quando a tensão é aplicada em somente uma direção de um dos vetores primitivos. O parâmetro de rede nesta direção é modificado, passando de a para c , o que pode ser expresso em termos da variável e definida por:

$$\frac{c}{a} = 1 + e$$

Essa deformação leva ao tensor

$$\vec{\epsilon} = \begin{bmatrix} \epsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{(1 + \epsilon_1)^2} - 1 \end{bmatrix} \quad (\text{C.20})$$

onde $\epsilon_1 = \frac{1}{(1 + e)^{\frac{1}{3}}} - 1$, na notação de Voigt. Se $e = 0$, $\frac{c}{a} = 1$, a célula será cúbica, ou seja, não houve deformação. Feita a variação de c/a , calcula-se a energia total (E_t) para cada valor de ϵ_1 e os resultados são ajustados com um polinômio. O valor de $C_{11} - C_{12}$ é obtido através da derivada segunda com relação a ϵ_1 , do polinômio ajustado, no ponto de equilíbrio $\epsilon_1 = 0$. A relação entre a energia elástica devido a uma deformação tetragonal e as constantes elásticas é

$$\phi_{tetra}^{elast} = 3(C_{11} - C_{12})\epsilon_1^2 + O(\epsilon_1^3) \quad (\text{C.21})$$

Portanto, a partir da derivada segunda de ϕ com relação a ϵ_1 obtemos o valor

$$P_1''(\epsilon_1 = 0) = \frac{\partial^2 \phi}{\partial \epsilon_1^2} = 6V_0(C_{11} - C_{12}) \quad (\text{C.22})$$

3. O terceiro tipo de tensão aplicada provocará uma variação romboédrica, ou seja, uma variação da distância entre os pontos localizados nos vértices da diagonal principal da célula cúbica. Os vetores da rede da célula unitária romboédrica $(\vec{a}_{romb}, \vec{b}_{romb}, \vec{c}_{romb})$ devem ser definidos em relação aos vetores $(\vec{a}_0, \vec{b}_0, \vec{c}_0)$, da célula cúbica original, sendo:

$$\begin{bmatrix} \vec{a}_{romb} \\ \vec{b}_{romb} \\ \vec{c}_{romb} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \vec{a}_0 \\ \vec{b}_0 \\ \vec{c}_0 \end{bmatrix} \quad \text{p/CFC}$$

$$\begin{bmatrix} \vec{a}_{romb} \\ \vec{b}_{romb} \\ \vec{c}_{romb} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \vec{a}_0 \\ \vec{b}_0 \\ \vec{c}_0 \end{bmatrix} \quad \text{p/CCC}$$

$$\begin{bmatrix} \vec{a}_{romb} \\ \vec{b}_{romb} \\ \vec{c}_{romb} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \vec{a}_0 \\ \vec{b}_0 \\ \vec{c}_0 \end{bmatrix} \quad \text{p/CS}$$

No caso do código WIEN2k, a rede romboédrica é definida através dos vetores da rede hexagonal

$$\begin{bmatrix} \vec{a}_{hex} \\ \vec{b}_{hex} \\ \vec{c}_{hex} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \vec{a}_{romb} \\ \vec{b}_{romb} \\ \vec{c}_{romb} \end{bmatrix}$$

A variação, neste caso, é feita em $\vec{c}_{hex}$ através da relação

$$\vec{c}_{hex} = \vec{c}_{hex}^0(1 + e)$$

Nas redes cúbicas, o tensor de tensão, para o caso da deformação romboédrica, é representado por

$$\vec{\epsilon} = \frac{e}{3} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{C.23})$$

e a energia elástica descrita pela relação

$$\phi = V_0 \frac{e^2}{3} \left(\frac{C_{11} + 2C_{12}}{2} + 2C_{44} \right) + O(e^3) \quad (\text{C.24})$$

Assim, calcula-se a energia total (E_t) para cada valor de ϵ , da mesma forma que no caso da deformação tetragonal, e ajusta-se os resultados obtidos com um polinômio. Dessa forma, obtém-se, através da derivada segunda da energia com relação a e , o valor P_2''

$$P_2''(e = 0) = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}) \quad (\text{C.25})$$

para uma combinação linear das constantes elásticas. Das três equações C.19, C.22 e C.25 determinamos os valores para C_{11} , C_{12} e C_{44} .

C.3 Metodologia geral: constantes elásticas

Existe na literatura, material abundante para os cálculos das constantes elásticas de materiais com estrutura cúbica, o que não acontece para materiais com outras estruturas. Então, partindo do estudo das deformações de estruturas cúbicas e de alguns

dados da literatura [38, 65], apresentaremos um desenvolvimento mais geral do que o apresentado na seção anterior. Esse procedimento permite a derivação de relações entre variações de energia (ΔE) e constantes elásticas a partir do desenvolvimento da lei de Hooke da Mecânica Clássica.

Como exemplo, o tensor de tensão para uma rede tetragonal é dado por:

$$\mathcal{C} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \quad (\text{C.26})$$

Para o caso da rede hexagonal, o tensor é semelhante, mas o elemento de matriz C_{66} está vinculado aos valores dos elementos C_{11} e C_{12} através da relação

$$C_{66} = C_{11} - C_{12} \quad (\text{C.27})$$

Para o caso de redes tetragonais, é necessária a obtenção de seis estruturas diferentes, uma vez que precisamos de seis equações para obter as seis constantes ($C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}, C_{66}$). No caso de redes hexagonais, este número se reduz a cinco, uma vez que o elemento C_{66} está vinculado aos valores de C_{11} e de C_{12} , conforme a relação C.27.

Segundo os trabalhos de Wang e Ye [65] e de Mehl *et al* [38], todo o desenvolvimento das relações entre energia do sistema e constantes elásticas foi baseado na

matriz de *strain* apresentada a seguir:

$$\vec{\varepsilon} = \begin{bmatrix} e_1 & \frac{1}{2}e_6 & \frac{1}{2}e_5 \\ \frac{1}{2}e_6 & e_2 & \frac{1}{2}e_4 \\ \frac{1}{2}e_5 & \frac{1}{2}e_4 & e_3 \end{bmatrix} \quad (\text{C.28})$$

A partir dessa matriz podemos obter a relação entre os parâmetros de rede originais descritos na matriz coluna ($\vec{a}$) e os modificados pelas deformações induzidas ($\vec{a}'$)

$$\vec{a}' = (\mathcal{I} + \vec{\varepsilon}) \cdot \vec{a} \quad (\text{C.29})$$

sendo $\mathcal{I}$ a matriz identidade. A relação entre a variação de energia em função das deformações e das constantes elásticas

$$\frac{\Delta E}{V_0} = \frac{1}{2} \vec{\varepsilon} \cdot \mathcal{C} \cdot \vec{\varepsilon} \quad (\text{C.30})$$

Uma vez definidos o tensor *strain* e a relação entre variação de energia total e *strain*, podemos definir quais serão as deformações da rede.

Para efeito de comparação, apresentamos, a seguir, algumas das possíveis deformações de uma rede cúbica, para posteriormente fazermos a generalização para as redes hexagonal e tetragonal.

C.3.1 Deformações de uma estrutura cúbica

Para efeito de comparação com a metodologia implementada no código WIEN2k e apresentada anteriormente, apresentaremos a metodologia geral, baseado nas metodologias empregadas por Wang [65] e por Mehl [38], para o tratamento das deformações de uma célula cúbica de faces centradas e, conseqüentemente, determinação das constantes elásticas dessa estrutura. Para um célula cúbica de faces centradas, os vetores

primitivos são definidos como:

$$\begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \\ \vec{a}_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{a}{2} & \frac{a}{2} \\ \frac{a}{2} & 0 & \frac{a}{2} \\ \frac{a}{2} & \frac{a}{2} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{i} \\ \hat{j} \\ \hat{k} \end{pmatrix} \quad (\text{C.31})$$

Então, uma vez definidos os vetores primitivos, podemos utilizar a equação C.29 e o tensor *strain* C.28 para obter as transformações da rede e, conseqüentemente, as constantes elásticas. Várias deformações podem ser induzidas a uma célula cúbica de faces centradas; apresentaremos a seguir três deformações possíveis.

1. Deformação hidrostática:

Neste caso, tem-se $e_1 = e_2 = e_3 = \delta$ e $e_4 = e_5 = e_6 = 0$, portanto, a matriz de *strain* assume a forma

$$\vec{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & \delta \end{bmatrix} \quad (\text{C.32})$$

Conseqüentemente, os novos parâmetros de rede serão

$$\begin{pmatrix} \vec{a}'_1 \\ \vec{a}'_2 \\ \vec{a}'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (1 + \delta)\frac{a}{2}(\hat{j} + \hat{k}) \\ (1 + \delta)\frac{a}{2}(\hat{i} + \hat{k}) \\ (1 + \delta)\frac{a}{2}(\hat{i} + \hat{j}) \end{pmatrix} \quad (\text{C.33})$$

e seus módulos dados por:

$$|\vec{a}'_1| = |\vec{a}'_2| = |\vec{a}'_3| = (1 + \delta)a\frac{\sqrt{2}}{2} \quad (\text{C.34})$$

Assim, a relação entre as constantes elásticas e a variação de energia é

$$\frac{\Delta E}{V_0} = \frac{9}{2}B\delta^2 \quad (\text{C.35})$$

onde o *bulk modulus* é definido pela C.19. Com isto, o valor do *bulk modulus* é derivado das constantes elásticas e não o contrário, conforme discutido na metodologia implementada no WIEN2k, onde a partir do *bulk modulus* se obtém as constantes elásticas, enquanto no procedimento adotado por Mehl e colaboradores [38], o *bulk modulus* pode ser derivado das constantes elásticas. No caso de estrutura cúbicas, este fato não tem conseqüências relevantes mas, para estruturas tetragonais e hexagonais, o valor do *bulk modulus* pode sofrer variações consideráveis, dependendo da configuração de mínima energia adotada, podendo comprometer os valores das constantes elásticas [38]. Isso ocorre devido à precisão necessária para os cálculos das constantes elástica, uma vez que as deformações são em torno do ponto de mínima energia, para que não ocorram efeitos de segunda ordem. As deformações necessárias para a determinação do *bulk modulus* são bem maiores do que as necessárias para o cálculo das constantes elásticas, de onde vem uma provável fonte de erro. Daí, o fato de não utilizar o valor do *bulk modulus* para a determinação das constantes elásticas do material, principalmente quando o mesmo não possui estrutura cúbica.

2. Deformação ortorrômbica:

Para induzir uma deformação ortorrômbica, utilizamos a matriz

$$\vec{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & (1 + \delta)^{-2} \end{bmatrix} \quad (\text{C.36})$$

onde $e_1 = e_2 = \delta$, $e_3 = \frac{1}{(1 + \delta)^{-2}} - 1$ e $e_4 = e_5 = e_6 = 0$. Esta escolha dos

valores de e_1 , e_2 e e_3 mantêm constante o volume da célula unitária e, portanto, é equivalente a uma variação de c/a com volume fixo. Com os valores definidos na matriz *strain*, os novos vetores da rede serão

$$\begin{pmatrix} \vec{a}'_1 \\ \vec{a}'_2 \\ \vec{a}'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (1+\delta)\frac{a}{2}(\hat{j} + \hat{k}) \\ (1+\delta)\frac{a}{2}(\hat{i} + \hat{k}) \\ (1+\delta)^{-2}\frac{a}{2}(\hat{i} + \hat{j}) \end{pmatrix} \quad (\text{C.37})$$

Neste caso, os módulos dos parâmetros de rede são:

$$\begin{aligned} |\vec{a}'_1| = |\vec{a}'_2| &= \frac{a\sqrt{2}}{2}(1+\delta) \\ |\vec{a}'_3| &= \frac{a\sqrt{2}}{2}(1+\delta)^{-2} \end{aligned} \quad (\text{C.38})$$

e, conseqüentemente, a relação que permite a obtenção das constantes elásticas, deduzida a partir do tensor de *strain*, é dada por:

$$\frac{\Delta E}{V_0} = 3(C_{11} - C_{12}) \quad (\text{C.39})$$

3. Deformação romboédrica:

No caso da deformação romboédrica, definimos os valores das componentes da matriz *strain* como $e_4 = e_5 = e_6 = 2\delta$ e $e_1 = e_2 = e_3 = 0$ e a matriz de *strain* será

$$\vec{\varepsilon} = \begin{bmatrix} 0 & \delta & \delta \\ \delta & 0 & \delta \\ \delta & \delta & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{C.40})$$

Com esses valores de δ , podemos verificar a deformação não só dos parâmetros de rede, como também dos ângulos entre seus eixos. A deformação leva a novos

parâmetros de rede dados por

$$\begin{pmatrix} \vec{a}'_1 \\ \vec{a}'_2 \\ \vec{a}'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a\delta\hat{i} + (1+\delta)\frac{a}{2}(\hat{j} + \hat{k}) \\ a\delta\hat{j} + (1+\delta)\frac{a}{2}(\hat{i} + \hat{k}) \\ a\delta\hat{k} + (1+\delta)\frac{a}{2}(\hat{i} + \hat{j}) \end{pmatrix} \quad (\text{C.41})$$

Neste caso, devemos calcular os módulos dos novos vetores primitivos e dos ângulos entre esses vetores. São eles

$$|\vec{a}'_1| = |\vec{a}'_2| = |\vec{a}'_3| = \frac{a\sqrt{2}}{2}\sqrt{3\delta^2 + 2\delta + 1} \quad (\text{C.42})$$

$$\alpha = \beta = \gamma = \arccos \left\{ \frac{5\delta^2 + 6\delta + 1}{6\delta^2 + 4\delta + 2} \right\} \quad (\text{C.43})$$

Conseqüentemente, a relação entre a variação de energia entre a estrutura no equilíbrio e fora se dá pela equação:

$$\frac{\Delta E}{V_0} = \frac{3}{2}C_{44}\delta^2 \quad (\text{C.44})$$

Em resumo, as relações que nos permitem o cálculo das constantes elásticas de um material na estrutura cúbica são:

$$\text{deformação hidrostática: } \frac{\Delta E}{V_0} = \frac{3}{2}(C_{11} + 2C_{12})\delta^2$$

$$\text{deformação ortorrômbica: } \frac{\Delta E}{V_0} = 3(C_{11} - C_{12})\delta^2$$

$$\text{deformação romboédrica: } \frac{\Delta E}{V_0} = \frac{3}{2}C_{44}\delta^2$$

C.3.2 Deformações das redes hexagonal e tetragonal

Para determinação das constantes elásticas nos casos de materiais com estrutura tetragonal (hexagonal), devemos ter seis (cinco) deformações impostas à célula

tetragonal (hexagonal), uma vez que elas possuem seis (cinco) constantes elásticas, respectivamente, conforme a matriz C.26, que descreve o tensor $\mathcal{C}$. No caso de rede hexagonal, o vínculo $C_{66} = C_{11} - C_{12}$ reduz o número de constantes a cinco. A seguir serão apresentadas as seis deformações de uma célula tetragonal.

1. **“Strain 1”:** A primeira deformação a ser considerada atribui variações nos parâmetros de rede segundo a matriz *strain*:

$$\vec{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{C.45})$$

sendo $e_1 = e_2 = \delta$ e $e_i = 0$ ($i \neq 3$). Este tensor provoca uma variação isotrópica do parâmetro de rede em um plano da célula, enquanto a terceira dimensão é mantida fixa, ou seja, uma variação de $\frac{c}{a}$ com c fixo, e com a conseqüente variação do volume. Então, a matriz que representa os novos vetores primitivos decorrentes deste tensor de *strain* será

$$\begin{pmatrix} \vec{a}'_1 \\ \vec{a}'_2 \\ \vec{a}'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a(1+\delta)\hat{i} \\ a(1+\delta)\hat{j} \\ c\hat{k} \end{pmatrix} \quad (\text{C.46})$$

cujos módulos são

$$|\vec{a}'_1| = |\vec{a}'_2| = (1+\delta)a \quad \text{e} \quad |\vec{a}'_3| = c$$

Esta mudança nos parâmetros conduzem à variação ΔE de energia relacionada com as constantes elásticas por meio de:

$$\frac{\Delta E}{V_0} = (C_{11} + C_{12})\delta^2 \quad (\text{C.47})$$

2. **“Strain 2”**: Nesta transformação varia-se a relação c/a mantendo-se fixo o volume. O tensor de *strain* é, neste caso:

$$\vec{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & (1+\delta)^{-2} - 1 \end{bmatrix} \quad (\text{C.48})$$

Portanto, $e_1 = e_2 = \delta$, $e_3 = (1+\delta)^{-2} - 1$ e $e_4 = e_5 = e_6 = 0$. A partir da matriz *strain*, os novos parâmetros de rede serão

$$\begin{pmatrix} \vec{a}'_1 \\ \vec{a}'_2 \\ \vec{a}'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a(1+\delta)\hat{i} \\ a(1+\delta)\hat{j} \\ c(1+\delta)^{-2}\hat{k} \end{pmatrix} \quad (\text{C.49})$$

sendo seus módulos:

$$|\vec{a}'_1| = |\vec{a}'_2| = a(1+\delta) \quad \text{e} \quad |\vec{a}'_3| = c(1+\delta)^{-2}$$

Neste caso, a relação entre a variação de energia e as constantes elásticas é:

$$\frac{\Delta E}{V_0} = \{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}\}\delta^2 + \mathcal{O}(\delta^3) \quad (\text{C.50})$$

3. **“Strain 3”**: Neste caso, varia-se c mas mantém-se a fixo, sendo o tensor de *strain* dado por

$$\vec{\varepsilon} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta \end{bmatrix} \quad (\text{C.51})$$

Os novos parâmetros de rede estão relacionados com os originais por meio de:

$$\begin{pmatrix} \vec{a}'_1 \\ \vec{a}'_2 \\ \vec{a}'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a\hat{i} \\ a\hat{j} \\ c(1+\delta)\hat{k} \end{pmatrix} \quad (\text{C.52})$$

sendo os módulos

$$|\vec{a}'_1| = |\vec{a}'_2| = a \quad \text{e} \quad |\vec{a}'_3| = c(1 + \delta)$$

Conseqüentemente, a relação entre a variação de energia e as constantes elásticas, para este caso, será dada por:

$$\frac{\Delta E}{V_0} = \frac{1}{2} C_{33} \delta^2 \quad (\text{C.53})$$

4. “Strain 4”:

Uma outra deformação possível é a obtida através da matriz *strain*

$$\vec{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\delta}{1+\delta} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{C.54})$$

quando $e_2 = -\frac{e_1}{1+e_1}$, $e_1 = \delta$ e $e_3 = e_4 = e_5 = e_6 = 0$. Neste caso, trata-se de uma distorção ortorrômbica onde o volume se conserva e os ângulos entre os vetores primitivos são fixos ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). Os novos parâmetros serão

$$\begin{pmatrix} \vec{a}'_1 \\ \vec{a}'_2 \\ \vec{a}'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (1+\delta)a\hat{i} \\ (1+\delta)^{-1}a\hat{j} \\ c\hat{k} \end{pmatrix} \quad (\text{C.55})$$

cujos módulos são:

$$|\vec{a}'_1| = (1+\delta)a, \quad |\vec{a}'_2| = (1+\delta)^{-1}a \quad \text{e} \quad |\vec{a}'_3| = c$$

Conseqüentemente, a equação que permite a determinação das constantes elásticas através da variação da energia, devido às deformações sofridas pela rede,

é dada pela equação:

$$\frac{\Delta E}{V_0} = \{C_{11} - C_{12}\}\delta^2 \quad (\text{C.56})$$

5. **“Strain 5”:** A partir das deformações apresentadas anteriormente pode-se determinar os valores das constantes elásticas C_{11} , C_{12} , C_{13} e C_{33} , para as quais não houve necessidade de deformação dos ângulos entre os vetores primitivos. Para determinação da constante C_{44} , no entanto, é necessária a deformação dos ângulos. A matriz *strain* que permite esta deformação é a seguinte:

$$\vec{\varepsilon} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & \frac{\delta}{2} \\ 0 & 0 & \frac{\delta}{2} \\ \frac{\delta}{2} & \frac{\delta}{2} & \frac{\delta^2}{4} \end{bmatrix} \quad (\text{C.57})$$

cujas relações entre as componentes da matriz e a variável δ são

$$e_4 = e_5 = \delta \quad \text{e} \quad e_3 = \frac{e_4^2}{4} = \frac{\delta^2}{4}$$

Com esses valores de *strain*, temos uma distorção onde não apenas os módulos dos parâmetros de rede se modificam, como também o valor do ângulo entre o plano da base e o eixo perpendicular, caracterizando uma distorção romboédrica, e os novos vetores são:

$$\begin{pmatrix} \vec{a}'_1 \\ \vec{a}'_2 \\ \vec{a}'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a\hat{i} + \frac{\delta}{2}c\hat{k} \\ a\hat{j} + \frac{\delta}{2}c\hat{k} \\ a\frac{\delta}{2}(\hat{i} + \hat{j}) + \left(1 + \frac{\delta^2}{4}\right)c\hat{k} \end{pmatrix} \quad (\text{C.58})$$

e seus módulos

$$|\vec{a}'_1| = |\vec{a}'_2| = \sqrt{a^2 + \frac{\delta^2}{4}c^2} \quad \text{e} \quad |\vec{a}'_3| = \sqrt{2a^2\frac{\delta^2}{4} + \left(1 + \frac{\delta^2}{4}\right)^2 c^2}$$

e os ângulos entre os vetores

$$\alpha = \beta = \arccos \left\{ \frac{\frac{\delta}{2}(a^2 + c^2) + \frac{\delta^3 c^2}{8}}{\sqrt{\frac{\delta^2}{2}(a^4 + a^2 c^2 + \frac{c^4}{2}) + a^2 c^2 + \frac{c^2 \delta^4}{8}(\frac{3a^2}{2} + c^2) + \frac{c^4 \delta^6}{64}}} \right\}$$

$$\gamma = \arccos \left\{ \frac{\delta^2 c^2}{4a^2 + \delta^2 c^2} \right\}$$

Conseqüentemente, a equação da variação de energia em função do *strain*, neste caso, é dada por:

$$\frac{\Delta E}{V_0} = C_{44}\delta^2 + \mathcal{O}(\delta^4) \quad (\text{C.59})$$

6. **“Strain 6”:** Da mesma forma que a deformação anterior, a transformação dos vetores para obtenção da constante C_{66} implica na variação dos ângulos entre os vetores primitivos. Neste caso, a deformação se dá segundo a *strain*

$$\vec{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \left(1 + \frac{\delta^2}{4}\right)^{\frac{1}{2}} - 1 & \frac{\delta}{2} & 0 \\ \frac{\delta}{2} & \left(1 + \frac{\delta^2}{4}\right)^{\frac{1}{2}} - 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{C.60})$$

cujas relações entre as componentes e δ são

$$e_1 = e_2 = \sqrt{1 + \frac{\delta^2}{4}} - 1 \quad \text{e} \quad e_6 = \frac{\delta}{2}$$

A escolha desta *strain*, assim como no caso anterior, leva a uma deformação nos ângulos entre os vetores da rede, além das modificações em seus módulos. Os novos parâmetros de rede são:

$$\begin{pmatrix} \vec{a}'_1 \\ \vec{a}'_2 \\ \vec{a}'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \left(1 + \frac{\delta^2}{4}\right)^{\frac{1}{2}} a\hat{i} + \frac{\delta}{2} a\hat{j} \\ \frac{\delta}{2} a\hat{i} + \left(1 + \frac{\delta^2}{4}\right)^{\frac{1}{2}} a\hat{j} \\ c\hat{k} \end{pmatrix} \quad (\text{C.61})$$

de módulos

$$|\vec{a}'_1| = |\vec{a}'_2| = a\sqrt{1 + \frac{\delta^2}{2}} \quad \text{e} \quad |\vec{a}'_3| = c$$

e os ângulos

$$\alpha = \beta = 90^\circ \quad \text{e} \quad \gamma = \arccos \left\{ \frac{\delta\sqrt{4 + \delta^2}}{2 + \delta^2} \right\}$$

Conseqüentemente, a equação que relaciona a variação de energia e as constantes elásticas é

$$\frac{\Delta E}{V_0} = \frac{1}{2}C_{66}\delta^2 \quad (\text{C.62})$$

7. *Bulk modulus:*

Neste caso, quando $\delta = e_1 = e_2 = e_3$ e $e_4 = e_5 = e_6 = 0$, há uma forma de deformação isotrópica da célula unitária, na qual os vetores unitários são deformados uniformemente. Essa deformação isotrópica da célula coincide com a variação hidrostática, que definimos como *bulk modulus*. Nos cristais com estruturas tetragonal e hexagonal o *bulk modulus* está relacionado com as constantes elásticas através da relação:

$$B = \frac{2}{9} \left(C_{11} + C_{12} + 2C_{13} + \frac{C_{33}}{2} \right) \quad (\text{C.63})$$

Essa é uma forma de verificação dos resultados obtidos para as constantes elásticas, uma vez que obtivemos o *bulk modulus* ao otimizar a geometria do material, através da variação do volume da célula, mantendo fixa a relação c/a . Além disto, esta deformação hidrostática pode substituir uma das deformações anteriores, exceto as 5 e 6, para a determinação das constantes elásticas. No entanto, este procedimento não é viável, uma vez que o *bulk modulus* pode ser muito sensível a variações da relação c/a [38].

No caso de estrutura hexagonais, as constantes elásticas podem ser obtidas sem a necessidade de induzir a deformação 6, uma vez que a constante C_{66} está vinculada a outras constantes elásticas via relação a seguir:

$$C_{66} = C_{11} - C_{12}$$

conforme mencionado anteriormente (equação C.27).

Referências Bibliográficas

- [1] G.G. Knoll, *Radiation Detection and Measurement*, John Wiley & Sons Inc., New York, Third Edition (1999).
- [2] D.E. Turner e B.N. Harmom, Phys. Rev. B **40**, 10516 (1989).
- [3] Y.C. Chang e R.B. James, Phys. Rev. B **46**, 15040 (1992).
- [4] L. Van den Berg e R.D. Vigil, Nucl. Instr. Methods in Phys. Res. **A458**, 148 (2001).
- [5] P.D. Bloch, J.W. Hodby, C. Schwab e D.W. Stacey, J. Phys. C: Solid State Phys **11**, 2579 (1978).
- [6] H. Yao, B. Johs e R.B. James, Phys. Rev. B **56**, 9414 (1997).
- [7] H. Yao, J.C. Erickson, L.A. Lim e R.B. James, Thin Solid Films **313-314**, 351 (1998).
- [8] J.H. Yee, J.W. Sherohman e G.A. Armantrout, IEEE Trans. Nucl. Sci. **NS23**, 117 (1976).

- [9] H.T. Zhou, C.H. Lee, J.M. Chung, C.T. Shin, K.C. Chiu e S.M. Lan, Mat. Res. Bull. **38**, 1987 (2003).
- [10] E.R. Manoel, M.C.C. Custódio, F.E.G. Guimarães, R.F. Bianchi e A.C. Hernandez, Mat. Res. **2**, 75 (1999).
- [11] D. Alexiev, N. Dytlewski, M.I. Reinhard e L. Mo, Nucl. Instr. Methods in Phys. Res. **A517**, 226 (2004).
- [12] M. Piechotka, Mat. Sci. Eng. **R18**, 1 (1997).
- [13] P. Tyagi e A.G. Vedeshwar, Phys. Rev. B **64**, 245406 (2001).
- [14] P. Tyagi e A.G. Vedeshwar, Phys. Stat. Sol. (a) **191**, 633 (2002).
- [15] O.N. Yunakova, V.K. Miloslavsky e E.N. Kovalenko, Low Temp. Phys. **28**, 284 (2002).
- [16] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka e J. Luitz, **WIEN2k**, *An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2001.
- [17] M. Marques, *Propriedades eletrônicas das ligas $Al_xGa_{1-x}N$ e $In_xGa_{1-x}N$ e da impureza aceitadora de carbono*, Instituto de Física da Universidade de São Paulo, Dissertação de Mestrado (2001).
- [18] R.L. Mamani, *Propriedades físicas de impurezas de níquel em diamante*, Instituto de Física da Universidade de São Paulo, Dissertação de Mestrado (2003).

- [19] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin e S.B. Trickey, Comput. Phys. Commun. **59**, 399 (1990).
- [20] E. Sjöstedt, L.N. Ordstörn, e D.J. Singh, Solid State Commun. **114**, 15 (2000).
- [21] J.C. Slater, Phys. Rev. **51**, 151 (1937).
- [22] O.K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [23] D.D. Koelling e G.O. Arbman, J. Phys. F **5**, 2041 (1975).
- [24] D. J. Singh, *Planewaves, Pseudopotencial and the LAPW Method*, Kluwer, Dordrecht (1994).
- [25] A.K. Solanki, A. Kashyap, T. Nauriyal e S. Auluck, Phys. Rev. B **55**, 9215 (1997).
- [26] R. Ahuja, Ol Eriksson, B. Johansson, S. Auluck e J.M. Wills, Phys. Rev. B **54**, 10419 (1996).
- [27] J.P. Perdew, S. Burke e M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [28] J.P. Perdew e Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).
- [29] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **30**, 244 (1944).
- [30] G.A. Jeffrey e M. Vlasse, Inorg. Chem. **6**, 396 (1967).
- [31] S. Karmakar e S.M. Sharma, Solid State Comm. **131**, 473 (2004).
- [32] V.N. Staroverov e G.E. Scuseria, Phys. Rev. B **69**, 075102 (2004).

- [33] M. Hasegawa e K. Nishidate, Phys. Rev. B **70**, 205431 (2004).
- [34] H. Rydberg, M. Dion, N. Jacobson, E. Schröder, P. Hyldgaard, S.L. Simak, D.C. Langreth e B.I. Lundqvist, Phys. Rev. Lett. **91**, 126402 (2003).
- [35] B. Prevot, C. Schwab e B. Dorner, Phys. Stat. Sol. (b) **88**, 327 (1978).
- [36] N. Kuroda, T. Iwabuchi e Y. Nishina, J. Phys. Soc. Japan **52**, 2419 (1983).
- [37] S. Haussühl e H. Scholz, Krist. Techn. **10**, 1175 (1975).
- [38] M.J. Mehl, J.E. Osburn, D.A. Papaconstantopoulos e B.M. Klein, Phys. Rev. B **41**, 10311 (1990).
- [39] K. Kanzaki e I. Imai, J. Phys. Soc. Japan **32**, 1003 (1972).
- [40] Y.S. Tung, D.O. Henderson, R. Mu, W.E. Collins, K. T. Chen, M.A. George e A. Burger, J. Vac. Sci. Technol. **B14**, 1090 (1996).
- [41] G. Georgeson e F. Milstein, Nucl. Instr. Methods in Phys. Res. **A285**, 488 (1989).
- [42] J.F. Ogilvie e F.Y.H. Wang, J. Mol. Struct. **273**, 277 (1992), J. Mol. Struct. **291**, 313 (1993).
- [43] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 7th ed., (John Wiley & Sons, 1996).
- [44] I. Kh. Akopyan, B.V. Bondarenko, O.N. Volkova, B.V. Novikov e T.A. Pavlova, Phys. Solid State **39**, 58 (1997).
- [45] A. Anedda, E. Grilli, M. Guzzi, F. Raga e A. Serpi, Solid State Commun. **39**, 1121 (1981).

- [46] M.R. Rao, D. Roy e J.K.D. Verma, J. Phys. D: Appl. Phys. **18**, 517 (1985).
- [47] X.J. Bao, T.E. Schlesinger, R.B. James, S.J. Harvey, A.Y. Cheng, V. Gerrish e C. Ortale, Nucl. Instr. Methods in Phys. Res. **A317**, 194 (1992).
- [48] R.B. James, X.J. Bao, T.E. Schlesinger, A.Y. Cheng, C. Ortale e L. Van den Berg, Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. **A322**, 435 (1992).
- [49] X.J. Bao, T.E. Schlesinger, R.B. James, R.H. Stulen, C. Ortale e A.Y. Cheng, J. Appl. Phys. **68**, 86 (1990).
- [50] S.L. Sharma, T. Pal e H.N Acharya, J. Appl. Phys. **75**, 7884 (1994).
- [51] T. Pal, S.L. Sharma e H.N. Acharya, J. Phys. D: Appl. Phys. **28**, 1439 (1995).
- [52] S.L. Sharma e H.N. Acharya, Bull. Mater. Sci. **25**, 85 (2002).
- [53] K. Kitajima e J.B. Wagner,Jr., Solid State Ionics **28-30**, 1146 (1988).
- [54] Y.F. Nicolau, P. Moser e C. Corbel, Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. **A283**, 167 (1989).
- [55] *Handbook of Chemistry and Physics*, editor: David R. Lide, 73^a edição, 1992-1993.
- [56] L.H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. **23**, 542 (1927).
- [57] E. Fermi, Z. Physik **81**, 73 (1928).
- [58] W. Kohn, Rev. Mod. Phys. **71**, 1253 (1999).
- [59] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B **136**, 864 (1964).

- [60] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. A **140**, 1133 (1965).
- [61] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. **24**, 89 (1928).
- [62] P. Yu e M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors - Physics and Materials Properties*, Springer-Verlag, Berlin, 1996.
- [63] I.S. Sokolnikoff, *Mathematical Theory of Elasticity*, 2nd ed., (McGraw-Hill Book Company, 1956).
- [64] J.P. Hirth e J. Lothe, *Theory of Dislocations*, (McGraw-Hill Book Company, 1967).
- [65] S.Q. Wang e H.Q. Ye, J. Phys.: Condens. Matter **15**, 5307 (2003).