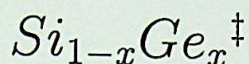


UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Instituto de Física.

ESTUDO TEÓRICO DA TRANSIÇÃO
DE FASE ENTRE AS ESTRUTURAS
DIAMANTE E β -Sn PARA A LIGA



Renato Borges Pontes

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Antônio José Roque da Silva apresentada à Comissão de Pós-Graduação em Física como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Orientador:

Antônio José Roque da Silva

Banca Examinadora:

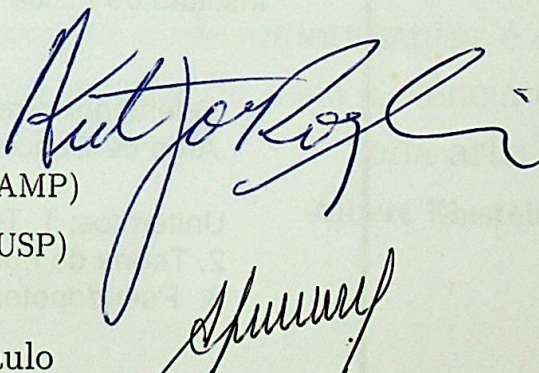
Antônio José Roque da Silva (IF/USP)

Edison Zacarias da Silva (IFGW/UNICAMP)

Márcia Carvalho de Abreu Fantini (IF/USP)

São Paulo

2002


Prof. Armando Corbani Ferraz
residente da Comissão de Pós Graduação

[†]Trabalho financiado pelo CNPq.

SBI-IFUSP



305M810T3708

INSTITUTO DE FÍSICA

Serviço de Biblioteca e Informação

Tombo: 3708
ex. 1

defesa: 12/09/02

P814e
M
ex. 1

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Pontes, Renato Borges

Estudo Teórico da Transição de Fase entre as
Estruturas Diamante e β -Sn para a liga $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$.
São Paulo 2002.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo
Instituto de Física – Departamento Física dos Materiais e
Mecânica

Orientador: Prof. Dr. Antônio José Roque da Silva
Área de Concentração: Física

Unitermos: 1. Transição de Fase;
2. Teoria do Funcional da Densidade;
3. Pseudopotencial.

USP/IF/SBI-049/2002

POFE
100

“ A coisa mais bela que o homem pode experimentar é o mistério. É essa emoção que está na raiz de toda a ciência e toda arte.”

Albert Einstein

A Science e aos meus pais Rachel e Julia

Agradecimentos

Agradeço, de forma geral, a todas as pessoas que colaboraram para a realização deste trabalho e em particular:

- Ao Prof. Antônio J. R. da Silva pela orientação, pelas discussões e pelo incentivo sem o qual esta dissertação não seria possível;
 - Ao Prof Adalberto Fazzio pelas discussões, não foram muitas, mas quando aconteceram só engrandeceram o trabalho;
 - Ao Herbert pelo auxílio prestado na minha chegada à São Paulo e pela amizade fraterna que eu espero poder contar por vários anos;
 - Ao casal Fileti por quase um ano de convivência familiar;
 - Ao Gustavo, pelo auxílio computacional, pela amizade e pelos churrascos, é claro;
 - Ao conterrâneo José Carrijo Faria Jr. e pela sua amizade, companheirismo e pelo auxílio gráfico;
 - A Ivana em razão do auxílio editorial e por ela ter pedido para que eu à agradecesse em especial;
 - Ao Walter, Venezuela e Frederico pela amizade e pelo auxílio computacional;
- Agradeço também ao CNPq pelo apoio financeiro.

Resumo

O estudo do comportamento dos mais variados materiais sob pressão tem sido objeto de intensa pesquisa nas últimas décadas. O Si e o Ge por serem úteis na construção de dispositivos eletrônicos estão entre os mais estudados. É conhecido da literatura que o Si e o Ge, sob pressão, apresentam diagramas de fases semelhantes, embora para as fases metálicas as pressões de transição de fase do Si e do Ge são bem diferentes. Essas semelhanças e ao mesmo tempo diferenças entre o Si e o Ge motivam o estudo da liga $Si_{1-x}Ge_x$ sob pressão. A liga SiGe também tem despertado interesse principalmente devido a sua aplicação em dispositivos óticos e eletrônicos. O objetivo deste trabalho é mostrar como a pressão de transição de fase se comporta em função de x , onde x é a concentração de Ge na liga. Para determinar as pressões de transição perfizemos cálculos *ab initio* de energia total com o método de pseudopotenciais baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), com a aproximação da densidade local (LDA) utilizando o funcional de Ceperley-Alder para a energia de troca-correlação. Neste trabalho utilizamos uma célula unitária de 16 átomos e o método "Special Quasirandom Structures" (SQS) desenvolvido por Wei *et al.* [?] para simular a distribuição dos átomos na liga. Tais cálculos foram feitos para diferentes volumes das células unitárias das duas fases e através da construção de Gibbs (ou método da tangente comum) obtivemos as pressões de transição. Em particular, este procedimento foi aplicado para o estudo da transição de fase entre as estruturas Diamante e β -Sn para $x = 0, 0.0625, 0.50, 0.9375, 1.0$.

Abstract

The behavior of different materials under pressure has been the subject of intense research in the past decades. Si and Ge, mostly due to their technological importance in the microelectronic industry, are among the most studied materials. It is well known that both Si and Ge, under pressure, have very similar phase diagrams. However, the phase transition pressures between their metallic phases are quite different. Therefore, these similarities, and at the same time differences, between Si and Ge are the motivations for our study of the behavior of the $Si_{1-x}Ge_x$ alloy under pressure. Moreover, this alloy has been intensely studied due to its applications in optical and electronic devices. The main goal of the present work is to study how the phase transition pressure changes as a function of x , where x is the Ge concentration in the alloy. To determine the transition pressures we have performed total energy *ab initio* calculations within the Density Functional Theory framework. We have used pseudopotentials to describe the interactions between the valence electrons and ionic cores, and the Local Density Approximation (LDA) for the exchange-correlation functional. We have used a 16 atoms super-cell and the "Special Quasirandom Structures" (SQS) method, developed by Wei *et al.* [?], to simulate the randomly disordered alloy. All these calculations were performed for different volumes of the two phases of interest, and the transition pressures were obtained through the common tangent procedure. In particular, we have studied in detail the phase transition between the cubic diamond and β -tin structures, for $x = 0, 0.0625, 0.50, 0.9375$ and $x = 1.0$.

Conteúdo

1	Introdução	3
2	Métodos Teóricos	8
2.1	Fundamentos da Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	9
2.1.1	As Equações de Kohn-Sham	13
2.1.2	Resolução das Equações de Kohn-Sham	15
2.1.3	Aproximações para o termo de troca e correlação	16
2.2	Super-células Periódicas	18
2.2.1	Teorema de Bloch	18
2.2.2	Integração na primeira zona de Brillouin	19
2.2.3	Expansão em termos de ondas planas	20
2.3	O Método do Pseudopotencial	22
2.3.1	O procedimento de Bachelet-Haman-Schlüter(BHS)	24
2.3.2	A correção não-linear de caroço (nlcv)	28
2.4	A Energia Total no Espaço dos Momentos	31
2.5	Obtenção da liga $Si_{1-x}Ge_x$	37
2.5.1	O método SQS	38
2.6	Transições de Fases	39
2.6.1	O cálculo da pressão de transição	42

3	Resultados e Discussões	44
3.1	Silício Puro	44
3.2	Germânio Puro	55
3.3	A liga $Si_{1-x}Ge_x$	64
3.4	Cálculos envolvendo funcional GGA	76
4	Conclusões e Perspectivas	83

1	Introdução	
2	Métodos Teóricos	
3	2.1 Fundamentos da Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	
4	2.1.1 As Equações de Kohn-Sham	
5	2.1.2 Restrições às Funções de Kohn-Sham	
6	2.1.3 Aplicações para o caso de troca e correlação	
7	2.2 Métodos Pós-Hartree-Fock	
8	2.2.1 Teoria de Bloch	
9	2.2.2 Interação de primeira ordem de Brillouin	
10	2.2.3 Expansão em termos de ondas planas	
11	2.3 O Método de Pseudopotenciais	
12	2.3.1 O procedimento de Perdew-Wang-Schlüter (PWS)	
13	2.3.2 A correção não-linear de carga (NL)	
14	2.4 A Energia Total no Espaço dos Momentos	
15	2.5 Otimização da Liga Si_xGe_{1-x}	
16	2.5.1 O método SP	
17	2.6 Transições de Fase	
18	2.6.1 O cálculo da pressão de transição	

Capítulo 1

Introdução

O objetivo deste trabalho é desenvolver uma estratégia para o estudo teórico de transições de fase sólido-sólido em ligas desordenadas. Em particular, iremos utilizar como foco do trabalho a liga $Si_{1-x}Ge_x$ e a transição a ser analisada em detalhe será a transição da estrutura do diamante para a β -Sn. Neste capítulo de Introdução apresentaremos a motivação para este trabalho e mencionaremos de forma sucinta a metodologia utilizada.

O estudo de transições de fases é sem dúvida uma das áreas de grande interesse dentro da Física da Matéria Condensada, o qual advém da quantidade de informações que podem ser obtidas do diagrama de fases para os diversos materiais. Este volume de informações atrai o interesse de físicos teóricos e experimentais que gostariam de entender o comportamento dos materiais à medida que o seu estado físico muda sob a ação de algum agente externo, como temperatura ou pressão. Basicamente neste trabalho o interesse é na pressão externa como agente causador da transição de fase. De forma a ilustrar esta variedade de informações, tomemos como exemplo o diagrama de fases da água: à temperatura e pressão ambientes a água se encontra no estado líquido, mas se resfriada abaixo de 273,25K ela solidifica e obtemos o “gelo”, caso a água seja aquecida acima de 373,15K ela se vaporiza. Em cada

um destes limites a água altera suas propriedades perfazendo uma “transição de fase”. Sob altas pressões ou seja, pressões bem acima da pressão ambiente de 1 atm, a água sofre transformações de fase adicionais de uma fase sólida para outra. Estas fases sólidas são designadas por “gelo I”, “gelo II”, etc., diferindo entre si principalmente pelas propriedades termodinâmicas (tais como compressibilidade e capacidade térmica bem como pelos vários potenciais molares como: energia interna(u) e potencial de Helmholtz(f)) [2]. O diagrama de fases da água é apresentado na Figura 1.1.

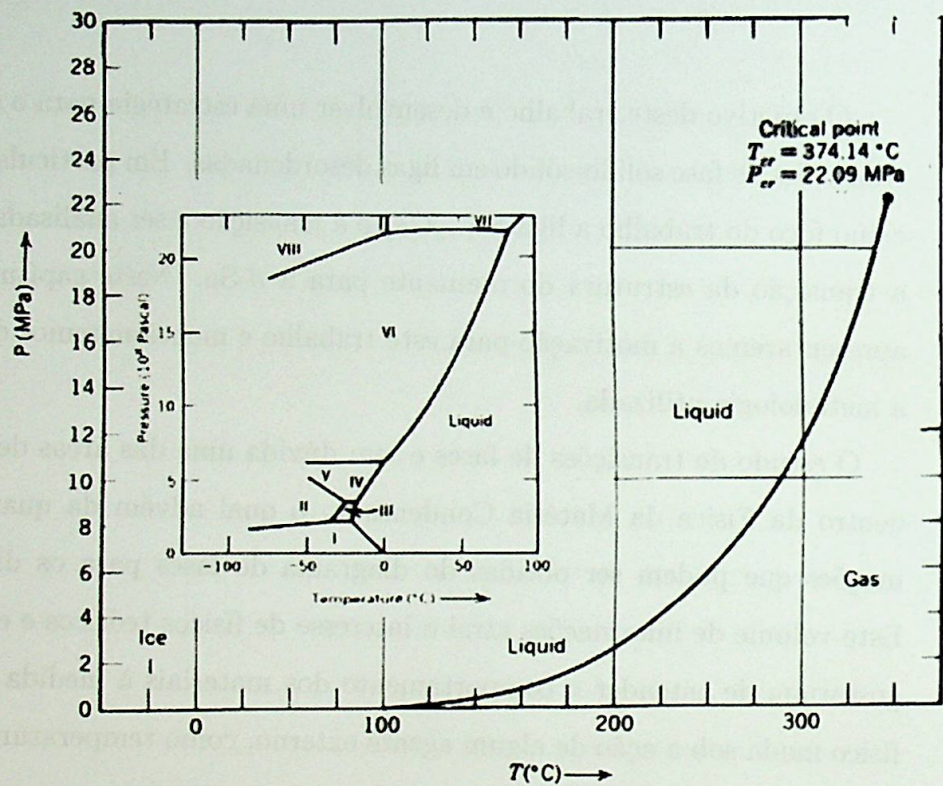


Figura 1.1: Diagrama de fases da água [2].

Os gases nobres são outra classe de elementos que apresentam um diagrama de fases bastante rico. O hélio tem sido instrumento de inúmeros estudos principal-

mente pela existência da fase superfluida.

O comportamento de diversos materiais sob pressão tem sido tema de intensos estudos tanto teóricos quanto experimentais. Condições de alta pressão existem naturalmente em planetas gigantes e são reproduzidas em laboratório utilizando células variáveis, ondas de choque e lasers de alta energia, dentre outros métodos. Na Terra obtemos de forma natural condições de alta pressão à medida que nos aproximamos do centro do planeta ou atingimos grandes profundidades nos oceanos. No centro do planeta o ferro é o principal componente e podemos encontrar pressões que variam de 1.3 a 3.7 $Mbar$ ¹. As transformações dos materiais sob altas pressões podem revelar propriedades interessantes. Entre estas materias o silício e o germânio estão entre os mais estudados. Sob pressão existe uma série de transições de fases possíveis. Para o silício aceita-se a seguinte seqüência de transições de fases sob pressão: o silício à pressão ambiente se encontra na estrutura do diamante (CD) e aproximadamente em 11 GPa [3, 4, 5, 6] altera sua estrutura para a estrutura β -tin, seguindo-se uma transição para a estrutura *Imma* por volta de 13 GPa [7, 8]. Elevando a pressão até aproximadamente 16 GPa é induzida uma transição para a fase hexagonal simples (*sh*). Todos estes resultados experimentais tiveram confirmação teórica, e em alguns casos, as transições foram preditas antes dos experimentos [9-17]. Em torno de 38 GPa [18] a fase *sh* muda para a estrutura *Cmca*, a qual é ortorrômbica e tem 16 átomos por célula unitária. Um aumento adicional da pressão leva a uma mudança para a fase *hcp* em 43 GPa [4, 6, 18, 20]. Cálculos teóricos sobre a transição *sh* \rightarrow *Cmca* \rightarrow *hcp* foram realizados [21, 22], também em bom acordo com os resultados experimentais. Finalmente por volta de 80 GPa o *Si* altera sua forma para a estrutura cúbica de face centrada (*FCC*) [20, 23] que é observada estável até por volta de 248 GPa [20], também de acordo com cálculos teóricos [12, 16]. O germânio apresenta uma seqüência idêntica para as transições de fase. Entretanto,

¹Alguns importantes fatores de conversão: $1Pa=9.869 \times 10^{-6} atm$; $1bar = 0.1 MPa$; $1atm = 1.013 bar$

excetuando-se a primeira transição ($CD \rightarrow \beta$ -tin), as pressões de transição são bem diferentes: 10 GPa [4, 9, 17, 24-26], 75 GPa [27], 81 GPa, 90 GPa [28] e somente por volta de 137 GPa [28] o germânio passa para a fase *hcp*. Os valores equivalentes para o Si são 11 GPa, 13 GPa, 16 GPa, 38 GPa e 43 GPa.

Essas similaridades e, ao mesmo tempo diferenças entre o silício e o germânio levantam interessantes questões a respeito da liga SiGe. Dentre estas questões talvez a mais importante a ser respondida seja, qual é o comportamento, para uma dada transição de fase, da pressão de transição em função da concentração de Ge na liga. Essa pergunta tem como hipótese básica a existência de estruturas cristalinas para a liga de SiGe. Com certeza não temos mais nenhuma ordem associada a distribuição das espécies de Ge ou Si no sólido, pois a liga é desordenada. A existência das fases diamante e *beta*-Sn para a liga, que serão estudadas em detalhe nessa dissertação, são corroboradas por resultados experimentais [29]. Esses experimentos indicam que, basicamente, a única desordem presente na liga é substitucional. Esta hipótese é corroborada por resultados experimentais para as estruturas do diamante e *beta*-tin.

A liga SiGe também desperta interesse do ponto de vista da física aplicada, visto que vários tipos de dispositivos podem ser construídos com este material. Dentre estes dispositivos podemos destacar os de rádio-freqüência tais como os transmissores e receptores em telefones móveis e sistemas de posicionamento global (GPS). O fato de podermos fazer uma “engenharia” de “gap” neste material (onde “gap” é a diferença de energia entre o fundo da banda de condução e o topo da banda de valência) implica numa grande flexibilidade para projetar dispositivos, tornando o estudo da liga bastante interessante. Geralmente a liga é crescida por meio de epitaxia de feixe molecular (MBE) num substrato de silício [30]. Dentre as aplicações futuras, vários grupos têm sugerido utilizar heteroestruturas de SiGe para construir computadores quânticos [31] (Douglas Paul em [32] apresenta diversas características e propriedades da liga SiGe.)

No Capítulo 2 será apresentada a metodologia utilizada para o estudo das transições de fase. A descrição da estrutura eletrônica foi feita utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Pseudopotenciais de norma conservada foram utilizados para a descrição da interação entre os elétrons de valência e os núcleos e elétrons de caroço, e as funções de onda de Kohn-Sham foram expandidas numa base de ondas planas. O sistema foi descrito por uma super-célula composta de 16 átomos. Todos os cálculos de estrutura eletrônica descritos nesta tese foram realizados com o programa FHI98md desenvolvido pelos pesquisadores do “Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft”, em Berlim [33]. Como a liga $Si_{1-x}Ge_x$ é desordenada, para cada valor de x , onde x é a concentração de germânio na liga, utilizamos o método de “special quasi-random structures” (SQS) [1] para gerarmos a distribuição dos átomos de Si e Ge na super-célula. Posteriormente será descrito o procedimento adotado para o cálculo da pressão de transição, que se baseia na construção de curvas de energia total versus volume para as fases a serem estudadas. Em seguida, por meio da construção de Gibbs, determinamos a pressão de transição bem como os volumes de transição. No Capítulo 3 apresentaremos os resultados obtidos para o silício e germânio puros, bem como os resultados obtidos para a liga desordenada SiGe. No Capítulo 4 finalizamos resumindo nossas principais conclusões, bem como apresentando algumas perspectivas de continuidade para esta linha de trabalho.

Capítulo 2

Métodos Teóricos

O avanço recente na capacidade de computação proporcionou um grande impulso à Física teórica. O conceito de modelagem computacional de materiais, que consiste em simular ou recriar a realidade física dos átomos de um material através de computadores não é uma idéia nova, porém, graças a este avanço computacional, os limites que podem ser atingidos e variedade de sistemas que podem ser tratados por este tipo de descrição cresceu sobremaneira.

O fato de querermos simular a realidade física dos átomos impõe restrições à descrição teórica, visto que um tratamento exato é impossível. Esta descrição precisa fornecer resultados que concordem de forma qualitativa e quantitativa com os resultados experimentais, e que na inexistência destes, permita que previsões confiáveis sejam feitas. O objetivo desta seção é apresentar de forma sucinta uma descrição teórica que não só satisfaz esses critérios mas que tem também se mostrado altamente eficiente para o estudo de sólidos.

O cerne da questão está na descrição do comportamento de elétrons e núcleos num sólido. A aproximação de Born-Oppenheimer baseada na diferença entre as massas eletrônica e nuclear, permite que se faça uma separação entre as

coordenadas eletrônicas e nucleares. Focalizando na solução do problema eletrônico, para que se obtenha um bom acordo com os resultados experimentais é fundamental que a natureza quântica dos elétrons seja descrita de maneira rigorosa. Os métodos *ab initio* (ou método de primeiros princípios) constituem um conjunto poderoso de ferramentas da Física teórica para tal descrição. Estes métodos não possuem parâmetros empíricos, o que permite uma descrição equivalente para diferentes configurações do sistema físico de interesse. Dentre os diversos métodos *ab initio*, existe um que se tornou extremamente popular dentro da física do estado sólido: o **método do pseudopotencial aplicado à Teoria do Funcional da Densidade**. Esta metodologia permite que diversas propriedades de um material que dependam da energia total do sistema possam ser determinadas com boa precisão. Outra característica desta teoria é que ela pode ser aplicada a diferentes materiais nas mais diversas situações, ou seja, o método é bastante versátil. Existem na literatura diversos textos de revisão, sendo que um bom artigo é o escrito por Payne *et al.* [34], que resume de forma clara os procedimentos práticos de implementação bem como os limites de aplicabilidade da teoria do funcional da densidade.

2.1 Fundamentos da Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

A Teoria do Funcional da Densidade descreve um sistema de elétrons interagentes sujeito a um potencial externo em termos da densidade eletrônica. Esta teoria foi formulada por Hohenberg e Kohn [35] e Kohn e Sham [36] e pode ser considerada como tendo sua origem na teoria de Thomas e Fermi [37, 38], visto que a densidade eletrônica é o fundamento de ambas. Hohenberg e Kohn consideraram um número arbitrário de elétrons, movendo-se sob a influência de um potencial externo $v(\vec{r})$ e da repulsão Coulombiana mútua entre eles.

A Hamiltoniana para o sistema é dada por

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{U}, \quad (2.1)$$

onde

$$\hat{T} \equiv \frac{1}{2} \int \nabla \psi^\dagger(\vec{r}) \nabla \psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.2)$$

é o termo de energia cinética dos elétrons,

$$\hat{V} \equiv \int v(\vec{r}) \psi^\dagger(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.3)$$

é o termo de energia potencial externa sentido pelos elétrons, e

$$\hat{U} \equiv \frac{1}{2} \int \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi^\dagger(\vec{r}) \psi^\dagger(\vec{r}') \psi(\vec{r}') \psi(\vec{r}) d\vec{r} d\vec{r}' \quad (2.4)$$

é o termo de energia potencial Coulombiana entre os elétrons.

Nas expressões acima para os operadores energia cinética e potenciais, ψ e ψ^\dagger são operadores de campo local expressos em termos dos operadores de criação e aniquilação de uma partícula. A densidade eletrônica associada ao estado fundamental não-degenerado $|\psi\rangle$ é dada por

$$\rho(\vec{r}) = \langle \psi | \psi^\dagger(\vec{r}) \psi(\vec{r}) | \psi \rangle, \quad (2.5)$$

que é claramente um funcional de $v(\vec{r})$.

A Teoria do Funcional da Densidade é fundamentada em dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn que podem ser provados de forma simples.

Teorema 1 *O potencial externo $v(\vec{r})$ sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, a menos de uma constante aditiva.*

A prova deste teorema procede via *reductio ad absurdum*. Inicialmente supomos que um outro potencial $v'(\vec{r})$, com estado fundamental $|\psi'\rangle$ forneça a mesma densidade $\rho(\vec{r})$. Agora claramente [salvo se $v'(\vec{r}) - v(\vec{r}) = \text{cte}$] $|\psi'\rangle$ não pode ser igual a $|\psi\rangle$ já que elas satisfazem diferentes equações de Schrödinger.

Por esta razão, se denotamos a Hamiltoniana e as energias do estado fundamental associadas com $|\psi\rangle$ e $|\psi'\rangle$ por \hat{H} , \hat{H}' e E , E' , respectivamente, temos pela propriedade de mínimo de energia do estado fundamental,

$$E' = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle < \langle \psi | \hat{H}' | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{H} + \hat{V}' - \hat{V} | \psi \rangle$$

ou

$$E' < E + \int [v'(\vec{r}) - v(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.6)$$

Da mesma forma, se fizermos as trocas de $|\psi\rangle$ por $|\psi'\rangle$ e $|\psi'\rangle$ por $|\psi\rangle$ acima, encontraremos pelo mesmo modo que

$$E < E' - \int [v'(\vec{r}) - v(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.7)$$

Somando 2.6 e 2.7, obtemos a “inconsistência”

$$E + E' < E + E'. \quad (2.8)$$

Ou seja, a hipótese de que potenciais $v(\vec{r})$ e $v'(\vec{r})$ diferentes possam produzir a mesma densidade é inconsistente. Sendo assim $v(\vec{r})$ (a menos de uma constante) é um funcional único de $\rho(\vec{r})$. Como o potencial $v(\vec{r})$ determina, para um dado número de elétrons a Hamiltoniana \hat{H} , e por conseguinte o estado fundamental $|\psi\rangle$, estes também são funcionais únicos da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$.

Teorema 2 *Existe um funcional de energia $E_v[\rho]$ que possui seu mínimo para a densidade $\rho(\vec{r})$ exata e cujo valor para $\rho_e(\vec{r})$ é igual a energia exata do estado fundamental.*

Para provar este teorema partimos do seguinte: já que $|\psi\rangle$ é um funcional de $\rho(\vec{r})$, desta forma a energia cinética e de interação Coulombiana também o são. Portanto definimos

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle, \quad (2.9)$$

onde $F[\rho(\vec{r})]$ é um funcional universal válido para qualquer número de partículas e independente do potencial externo. Este funcional desempenha um papel fundamental em DFT, como veremos adiante.

Para uma dado potencial $v(\vec{r})$, o funcional da energia é dado por

$$E_v[\rho] \equiv \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + F[\rho]. \quad (2.10)$$

Claramente, para a exata $\rho(\vec{r})$, $E_v[\rho]$ será a energia do estado fundamental E .

Agora, devemos mostrar que $E_v[\rho]$ assume seu valor mínimo para a densidade exata $[\rho_e(\vec{r})]$, sendo que as funções admissíveis estão restritas à condição

$$N[\rho] \equiv \int \rho(\vec{r})d\vec{r} = N, \quad (2.11)$$

ou seja, o número de partículas do sistema é constante.

É bem conhecido que para um sistema de N partículas, o funcional da energia de $|\psi'\rangle$

$$E_v[\psi'] \equiv \langle \psi' | \hat{V} | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{T} + \hat{U} | \psi' \rangle \quad (2.12)$$

tem um mínimo para o exato estado fundamental de $|\psi\rangle$, relativo a variações arbitrárias de $|\psi'\rangle$ em que o número de partículas é tomado constante. Em particular, seja $|\psi'\rangle$ o estado fundamental associado com um potencial externo diferente $v'(\vec{r})$. Então por 2.12 e 2.9 temos

$$\begin{aligned} E_v[\psi'] &\equiv \int v(\vec{r})\rho'(\vec{r})d\vec{r} + F[\rho'] \\ &> E_v[\psi] \equiv \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + F[\rho], \end{aligned} \quad (2.13)$$

onde estabelecemos a propriedade de $E_v[\rho]$ mínima relativa a todas funções de densidade $\rho'(\vec{r})$ associadas com outros potenciais externos $v'(\vec{r})$. Se $F[\rho]$ for uma função conhecida e suficientemente simples de $\rho(\vec{r})$, o problema de determinar a energia do estado fundamental e a densidade em um dado potencial externo se reduzirá à minimização de um funcional da densidade tridimensional. A grande maioria da

complexidade dos problemas com muitos elétrons está relacionada com a determinação do funcional universal $F[\rho]$.

Devido ao longo alcance do potencial de interação Coulombiano, é mais conveniente separar de $F[\rho]$ a energia Coulombiana clássica, desta forma podemos escrever

$$F[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + G[\rho], \quad (2.14)$$

assim temos que $E_v[\rho]$ pode ser escrita como

$$E_v[\rho] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + G[\rho], \quad (2.15)$$

onde $G[\rho]$ é tal qual $F[\rho]$ um funcional universal de $\rho(\vec{r})$.

2.1.1 As Equações de Kohn-Sham

Na seção anterior vimos que a energia do estado fundamental de um gás de elétrons interagentes e não-homogêneo sujeito a um potencial estático $v(\vec{r})$ pode ser escrita na forma 2.15, a qual tem um mínimo para a correta função densidade $\rho(\vec{r})$. Agora, o objetivo é propor uma aproximação para $G[\rho]$ que conduza a um esquema análogo ao proposto por Hartree [39] mas que contenha exatamente os efeitos de troca e correlação.

Primeiramente devemos escrever

$$G[\rho] \equiv T_s[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (2.16)$$

onde $T_s[\rho]$ é a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes com uma densidade $\rho(\vec{r})$ e $E_{xc}[\rho]$ é definido como a energia de troca e correlação de um sistema interagente com densidade $\rho(\vec{r})$. Não conhecemos uma expressão exata para a energia de troca e correlação, sendo que esta questão será considerada em maior detalhe na seção 2.1.3.

A energia total dada pela equação 2.15 é estacionária com respeito às variações na densidade eletrônica do estado fundamental, sujeitas à condição:

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N. \quad (2.17)$$

Desta forma, com o auxílio dos multiplicadores de Lagrange, obtemos

$$\delta \left[E_v[\rho] - \epsilon \left(\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right) \right] = 0, \quad (2.18)$$

onde ϵ é um multiplicador de Lagrange introduzido devido ao vínculo 2.17.

Como $E_v[\rho]$ é dada por

$$E_v[\rho] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}', \quad (2.19)$$

obtemos

$$\delta \left[\int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \right] - \delta\epsilon \left(\int \rho(\vec{r})d\vec{r} - N \right) = 0, \quad (2.20)$$

que pode ser reescrita como

$$\int \delta\rho(\vec{r}) \left[v(\vec{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta\rho} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho} - \epsilon \right] d\vec{r} = 0. \quad (2.21)$$

Podemos escrever

$$V_{KS}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \mu_{xc}[\rho(\vec{r})], \quad (2.22)$$

onde definimos o potencial de troca-correlação $\mu_{xc}[\rho(\vec{r})]$ pela expressão

$$\mu_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho}. \quad (2.23)$$

A equação 2.21 fornece

$$\frac{\delta T_s}{\delta \rho} + V_{KS}(\vec{r}) = \epsilon, \quad (2.24)$$

que é formalmente igual à equação que obteríamos para um sistema de elétrons não-interagentes na presença de um potencial externo $V_{KS}(\vec{r})$.

Contudo, no caso de elétrons independentes a densidade $\rho(\vec{r})$ é escrita como

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.25)$$

onde N é o número de elétrons e $\psi_i(\vec{r})$ são orbitais de um elétron, ortonormais entre si. Desta forma, a solução de 2.24 é equivalente a obtermos os orbitais ψ_i através da solução de equações de uma partícula, as chamadas equações de Kohn-Sham¹,

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(\vec{r}) \right\} \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.26)$$

2.1.2 Resolução das Equações de Kohn-Sham

Depois de obtermos as equações de Kohn-Sham 2.26, surge a seguinte questão: como resolvê-las? O primeiro passo a ser dado é escolhermos a aproximação a ser utilizada para o termo de troca-correlação E_{xc} . Existem diversas aproximações para este termo, que serão discutidas na subseção 2.1.3. Feito isto, o procedimento adotado é via método autoconsistente. Inicialmente supõe-se a forma para $\rho(\vec{r})$, em seguida constrói-se V_{KS} e resolvendo as equações de Kohn-Sham 2.26 obtém-se uma nova densidade. Repete-se este procedimento até que a diferença entre a energia do passo i e a energia do passo $i - 1$ seja menor que o critério de convergência pré-estabelecido. A energia é dada por

$$E = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] - \int \mu_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}. \quad (2.27)$$

¹As equações de Kohn-Sham 2.26 foram escritas em unidades atômicas.

onde

$$\begin{aligned}\sum_i^N \epsilon_i &= \sum_i^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(\vec{r}) | \psi_i \rangle \\ &= T_s[\rho(\vec{r})] + \int V_{KS} \rho(\vec{r}) d\vec{r}.\end{aligned}\quad (2.28)$$

2.1.3 Aproximações para o termo de troca e correlação

Aproximação da Densidade Local(LDA)

O método mais simples para se descrever o termo de troca-correlação de um sistema eletrônico é utilizar a Aproximação da Densidade Local (LDA), a qual é largamente utilizada em cálculos de energia total. Na LDA supõe-se que a energia de troca-correlação por elétron, para um dado \vec{r} em um gás de elétrons, $\epsilon_{xc}(\vec{r})$, é igual à energia de troca-correlação por elétron, em um gás de elétrons homogêneo que tem a mesma densidade que o gás no ponto \vec{r} . Então

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \epsilon_{xc}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3r, \quad (2.29)$$

e

$$\frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\partial [\rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})}, \quad (2.30)$$

com

$$\epsilon_{xc}(\vec{r}) = \epsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]. \quad (2.31)$$

A aproximação da densidade local supõe que a energia de troca-correlação é um funcional puramente local. Existem inúmeras parametrizações para a energia de troca-correlação de um gás de elétrons homogêneo [40, 36, 41, 42], sendo que todas levam a resultados de energia total similares.

A aproximação da densidade local, em princípio, ignora correções devido à não-homogeneidades em um dado ponto \vec{r} para a energia de troca-correlação. Os resultados obtidos com essa aproximação, considerando sua natureza inexata, são bastante razoáveis.

Neste trabalho utilizamos:

$$\varepsilon_{xc}[\rho] = \varepsilon_x[\rho] + \varepsilon_c[\rho], \quad (2.32)$$

onde ε_x é dado por

$$\varepsilon_{xc}[\rho] = \varepsilon_x = \frac{-0.4582}{r_s} \quad (2.33)$$

onde r_s é o raio de Wigner-Seitz dado por: $r_s = \left[\frac{3}{4\pi\rho} \right]^{\frac{1}{3}}$, e para $\varepsilon_c[\rho]$ utilizamos a forma parametrizada por Perdew e Zunger [42] a partir de simulações de Monte-Carlo quântico de um gás de elétrons homogêneo interagente realizadas por Ceperley e Alder [43]. De acordo com [42] temos:

$$\varepsilon_c[\rho] = \begin{cases} \frac{-0.1423}{1+1.0529 r_s^{1/2} + 0.334 r_s}, & \text{se } r_s \geq 1 \\ -0.048 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116 r_s + 0.002 r_s \ln r_s, & \text{se } r_s < 1. \end{cases} \quad (2.34)$$

Aproximação do Gradiente Generalizado(GGA)

Quando a densidade eletrônica for fortemente não uniforme, a energia de troca e correlação calculada via gás de elétrons uniforme não é, necessariamente, uma boa aproximação. A correção normalmente utilizada no formalismo de Hohenberg e Kohn é expressar o funcional $E_{xc}[\rho]$ também em termos do gradiente da densidade de carga total, ou seja, através das conhecidas expansões generalizadas em termos de gradiente (GGA), as quais apresentam a seguinte forma funcional:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho, |\nabla\rho|, \nabla^2\rho) d\vec{r}. \quad (2.35)$$

Existem na literatura diferentes propostas para este funcional, dentre elas podemos destacar os trabalhos de Langreth e Perdew [44], Langreth e Mehl [45], Perdew e Wang [46], Perdew [47] e Becke [48].

Entretanto neste trabalho vamos nos limitar à aproximação da densidade local, mas como realizaremos uma discussão de cálculos que envolvem funcionais GGA, esta suscinta descrição se faz necessária.

2.2 Super-células Periódicas

Nas seções anteriores demonstramos que certos observáveis do problema de muitos corpos podem ser mapeados em observáveis equivalentes utilizando um problema efetivo para uma partícula. Entretanto, ainda permanece a difícil tarefa de lidar com um infinito número de elétrons não interagentes movendo-se em um potencial estático associado a um infinito número de núcleos ou íons. Duas dificuldades devem ser superadas: a função de onda deve ser calculada para um número infinito de elétrons no sistema e cada função de onda eletrônica estende-se sobre todo o sólido. Portanto o conjunto base necessário para expandir cada função de onda é infinito. Ambos os problemas podem ser superados por meio de cálculos utilizando sistemas periódicos e aplicando o teorema de Bloch para as funções de onda eletrônica.

2.2.1 Teorema de Bloch

O teorema de Bloch afirma que em um sólido periódico cada função de onda eletrônica pode ser escrita como um produto de uma função com a periodicidade da rede por uma função com caráter ondulatório (maiores detalhes podem ser encon-

trado no livro do Ashcroft e Mermin [49]),

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \exp [i\vec{k} \cdot \vec{r}] f_{n\vec{k}}(\vec{r}), \quad (2.36)$$

onde n é o índice de banda e os vetores \vec{k} pertencem à primeira zona de Brillouin.

A parte da função de onda com a periodicidade da rede pode ser expandida utilizando um conjunto de funções base infinito, mas discreto de ondas planas, onde os vetores de onda são vetores da rede recíproca do cristal,

$$f_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}}^{n\vec{k}} \exp [i\vec{G} \cdot \vec{r}], \quad (2.37)$$

onde os vetores da rede recíproca \vec{G} são definidos por $\vec{G} \cdot \vec{l} = 2\pi m$ para todos os \vec{l} , onde \vec{l} é um vetor da rede cristalina e m é um inteiro. Desta forma cada função de onda eletrônica pode ser escrita como uma soma de ondas planas,

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{i,\vec{k}+\vec{G}} \exp [i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}]. \quad (2.38)$$

2.2.2 Integração na primeira zona de Brillouin

Os estados eletrônicos são permitidos apenas para um conjunto de pontos- \vec{k} determinados pelas condições de contorno que são aplicadas ao “bulk” do sólido. A densidade de pontos- \vec{k} permitidos é proporcional ao volume do sólido. Um número infinito de elétrons no sólido é substituído por um número infinito de pontos- \vec{k} e apenas um número finito de estados eletrônicos são ocupados em cada ponto- \vec{k} . O Teorema de Bloch substitui o problema de calcular um número infinito de funções de onda eletrônicas pelo problema de calcular um número finito de funções de onda eletrônicas em um número infinito de pontos- \vec{k} . Como os estados ocupados em cada ponto- \vec{k} contribuem para o potencial eletrônico no “bulk”, pelo menos, em princípio um número infinito de cálculos são necessários para calcular este potencial. Entretanto, as funções de onda eletrônicas nos pontos- \vec{k} que são muito próximas serão quase idênticas. Daí é possível representar as funções de onda eletrônicas

sobre uma região do espaço \vec{k} por funções de onda num único ponto- \vec{k} . Neste caso os estados eletrônicos em apenas um número finito de pontos- \vec{k} são requeridos para calcular o potencial eletrônico e então determinar a energia total do sólido.

Diversos métodos têm sido desenvolvidos de forma a obter aproximações bastante precisas para o potencial eletrônico e a contribuição para a energia total de uma banda totalmente preenchida via cálculos de estados eletrônicos em conjuntos especiais de pontos- \vec{k} na zona de Brillouin [50, 51, 52]. Utilizando estes métodos podemos obter uma excelente aproximação para o potencial eletrônico, bem como para energia total de um isolante ou semicondutor calculando estados eletrônicos para um número bem menor de pontos- \vec{k} . O potencial eletrônico e a energia total são mais difíceis de serem calculados se o sistema é metálico, pois um denso conjunto de pontos- \vec{k} é requerido para definir a superfície de Fermi precisamente.

A magnitude de qualquer erro na energia total devido à inadequação da amostragem pode ser reduzida utilizando-se um conjunto mais denso de pontos- \vec{k} . A energia total calculada convergirá quando a densidade dos pontos- \vec{k} aumentar e o erro devido a amostragem se aproximar de zero.

2.2.3 Expansão em termos de ondas planas

Como foi visto anteriormente o teorema de Bloch diz que a função de onda eletrônica em cada ponto- \vec{k} pode ser expandida em termos de um conjunto de funções base de ondas planas discreto. Em princípio um número infinito de ondas planas é necessário para expandir as funções de onda eletrônicas. Entretanto, os coeficientes $c_{i,\vec{k}+\vec{G}}$ para as ondas planas com pequena energia cinética ($\frac{\hbar}{2m}|\vec{k} + \vec{G}|^2$) são tipicamente mais importante que aqueles com grande(maior) energia cinética. Sendo assim a expansão em termos de ondas planas pode ser truncada de forma a incluir apenas ondas planas que tenham energia cinética menor que uma dada energia de

corte. Se um contínuo de ondas planas fosse necessário para expandir a função de onda eletrônica, o conjunto base deveria ser infinitamente grande não importando quão pequena seja a energia de corte. A aplicação do Teorema de Bloch permite que a função de onda eletrônica seja expandida em termos de um conjunto discreto de ondas planas. A inserção de uma energia de corte num conjunto discreto de ondas planas produz um conjunto base finito. O truncamento do conjunto base de ondas planas numa dada energia de corte finita conduz a um erro na energia total calculada. Entretanto é possível minimizar este erro aumentando a energia de corte. Em princípio a energia de corte deve ser aumentada até que a energia total calculada esteja convergida, mas em algumas situações específicas e dependendo das propriedades que se tenha interesse, cálculos com menores energia de corte podem ser realizados. Em particular, para o estudo de transições de fase que é o tema desta dissertação, altas energias de corte se fazem necessárias pois estamos interessados numa comparação relativa entre duas fases, logo precisamos garantir a convergência de cada fase. Neste trabalho as energias de corte utilizadas são da ordem de 40Ry e 50Ry para o Silício e o germânio respectivamente, maiores detalhes serão dados no Capítulo 4.

Quando expandimos as funções de onda em termos de ondas planas as equações de Kohn-Sham assumem, substituindo 2.38 em 2.26 (e intergrando sobre \vec{r}) a forma de uma equação secular

$$\sum_{\vec{G}'} \left[\frac{1}{2} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \delta_{\vec{G}\vec{G}'} + V_{KS}(\vec{G} - \vec{G}') \right] \psi_{i,\vec{k}+\vec{G}'} = \varepsilon_i \psi_{i,\vec{k}+\vec{G}}. \quad (2.39)$$

Nesta forma, a energia cinética é diagonal e os vários potenciais são descritos em termos de suas transformadas de Fourier. Maiores detalhes sobre este procedimento serão apresentados na seção 2.4. A solução de 2.39 é via diagonalização de uma matriz Hamiltoniana cujos elementos matriciais $H_{\vec{k}+\vec{G},\vec{k}+\vec{G}'}$ são dados pelos termos dentro do colchetes na equação acima. O tamanho da matriz é determinado pela es-

colha da energia de corte $\frac{1}{2} |\vec{k} + \vec{G}_c|$ e será praticamente intratável para sistemas que contenham os elétrons de valência e do caroço. Mas este problema será contornado por meio do Método do Pseudopotencial, que será discutido na seção 2.3.

2.3 O Método do Pseudopotencial

Os pseudopotenciais foram originalmente introduzidos para simplificar os cálculos de estrutura eletrônica eliminando a necessidade de incluir os estados atômicos de caroço e suavizando, conseqüentemente, os potenciais iônicos. Desta forma, a função de onda nesta região será substituída por uma função suave e sem nodos, que pode ser descrita por um conjunto de ondas planas muito menor. A primeira teoria de pseudopotenciais foi formulada por Phillips e Kleinman [53] baseada no método de ondas planas ortogonalizadas (OPW) proposto por Herring [54].

Para formular o método do pseudopotencial, imaginemos que o estado de valência $|\psi(\vec{r})\rangle$ possa ser descrito por uma pseudo função de onda suave $|\varphi(\vec{r})\rangle$, corrigida para ser ortogonal à todos estados de caroço $|c\rangle$:

$$|\psi\rangle = |\varphi\rangle - \sum_c |c\rangle \langle c|\varphi\rangle. \quad (2.40)$$

Deve ser notado que nenhuma aproximação foi envolvida; simplesmente a ortogonalidade foi explicitada. A ortogonalidade pode ser verificada multiplicando-se pelo complexo conjugado do estado de caroço e integrando; isto é, atuando sobre o lado esquerdo com $\langle c'|$ e verificando que $\langle c'|c\rangle = \delta_{c',c}$.

Se $|\varphi\rangle$ é trocado por uma onda plana a equação acima representa exatamente o método OPW, que como já foi dito representa a base conceitual da teoria dos pseudopotenciais.

Substituindo a equação acima na equação de Schrödinger dada por:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad \text{onde} \quad \hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (2.41)$$

obtemos,

$$\begin{aligned}\hat{H}|\psi\rangle &= \hat{H}\left(|\varphi\rangle - \sum_c |c\rangle\langle c|\varphi\rangle\right) = E|\psi\rangle \\ &= E|\varphi\rangle - \sum_c E|c\rangle\langle c|\varphi\rangle.\end{aligned}\quad (2.42)$$

Agora se combinarmos os termos da ortogonalidade com o potencial fornecido na equação de Schrödinger podemos definir o pseudopotencial, \hat{V}^{ps} como:

$$\hat{V}^{ps}|\varphi\rangle = \hat{V}|\varphi\rangle + \sum_c (E - H)|c\rangle\langle c|\varphi\rangle. \quad (2.43)$$

Se utilizarmos o fato de que os estados de caroço são autoestados da Hamiltoniana, $\hat{H}|c\rangle$ pode ser trocado por $E_c|c\rangle$.

Desta forma a equação 2.42, com a inclusão do pseudopotencial, pode ser reescrita da seguinte maneira

$$-\frac{1}{2}\nabla^2|\varphi\rangle + \hat{V}^{ps}|\varphi\rangle = E|\varphi\rangle, \quad (2.44)$$

onde E é um autovalor exato, só que agora podemos obtê-los via uma função suave, $|\varphi\rangle$, dependendo da escolha de nosso \hat{V}^{ps} . Existem na literatura diferentes métodos para construir o pseudopotencial. De forma sintética podemos separá-los em duas linhas distintas:

(1) Pseudopotenciais empíricos; estes pseudopotenciais sempre envolvem um conjunto de parâmetros ajustáveis de forma a reproduzir algum resultado experimental, como por exemplo as energias de bandas;

(2) Pseudopotenciais *ab initio*; estes pseudopotencias não exibem parâmetros ajustáveis e são construídos resolvendo-se as equações de Schrödinger ou Dirac para o caso atômico.

Dentre os pseudopotencias *ab initio*, merecem destaque aqueles desenvolvidos por Haman-Schlüter-Chiang (HSC) [55] e refinado por Bachelet, Haman e Schlüter (BHS) [56] e os desenvolvidos Troullier-Martins (TM) [57]. Estes são chamados

“pseudopotenciais de norma conservada” e seguem o procedimento proposto por Zunger e Cohen [58].

Pseudopotenciais de norma conservada devem obedecer às seguintes propriedades:

- (I) Os autovalores para os estados de valência *real* e *pseudo* devem ser iguais;
- (II) As autofunções *real* e *pseudo* devem ser iguais para $r > r_c$, onde r_c é um raio de corte;
- (III) As integrais de 0 a r das densidades de carga *real* e *pseudo* devem ser iguais para $r > r_c$ (conservação da norma);
- (IV) A derivada logarítmica das funções de onda *real* e *pseudo* e suas primeiras derivadas devem ser iguais para $r > r_c$;

Vale a pena ressaltar que, estamos chamando de função de onda *real* aquela obtida com cálculos incluindo todos os elétrons. As propriedades (III) e (IV) são cruciais para que o pseudopotencial seja “transferível”. Um pseudopotencial transferível é aquele que descreve o potencial do átomo em diversos “ambientes”, como por exemplo moléculas ou sólidos. A propriedade (III) garante, através do teorema de Gauss que o potencial eletrostático produzido quando $r > r_c$ é igual para as distribuições de carga *real* e *pseudo*. A propriedade (IV) garante que propriedades de espalhamento são reproduzidas com um mínimo de erro. Estas características podem ser relacionadas por uma simples identidade

$$2\pi \left[(r\varphi)^2 \frac{d}{dE} \frac{d}{dr} \ln \varphi \right]_R = 4\pi \int_0^R \varphi^2 r^2 dr \quad (2.45)$$

onde φ é a solução da equação radial de Schrödinger para energia E . Como exigimos que as funções de onda sejam normalizadas, dentro de uma esfera de raio $R > r_c$, o lado direito da equação 2.45 é igual para as funções de onda *real* e *pseudo*.

2.3.1 O procedimento de Bachelet-Haman-Schlüter (BHS)

Nesta subseção descreveremos, de forma sucinta, o procedimento BHS, para obtenção dos pseudopotenciais. O primeiro passo a ser dado é realizar o cálculo *ab*

initio para o átomo em questão via Teoria do Funcional da Densidade. Desta forma, obtemos o valor do potencial real $V(\vec{r})$ e também $u_l(\vec{r})$, definida como r vezes a função de onda de valência. Em seguida escolhemos uma função de corte analítica $f(x)$ que tende a 0 quando $x \rightarrow \infty$, que tende a 1 quando $x \rightarrow 0$ e cai abruptamente em $x \sim 1$. Para cada l , deve ser escolhido um raio de corte r_{cl} , tipicamente variando de 0,5 a 1,0 vezes o raio r_{ml} do pico mais externo da função u_l . O pseudopotencial é então construído da seguinte forma:

$$V_{ll}^{ps}(r) = \left[1 - f\left(\frac{r}{r_{cl}}\right) \right] V(r) + c_l f\left(\frac{r}{r_{cl}}\right), \quad (2.46)$$

que converge para $V(r)$ quando $r > r_{cl}$, e a constante c_l é ajustada para que a solução sem modos da equação radial de Schrödinger para o potencial V_{ll}^{ps} , w_{1l} , forneça uma energia ϵ_{1l} igual a energia original ϵ_l .

Está claro que a propriedade (I) é agora satisfeita e que a função de onda normalizada w_{1l} satisfaz a propriedade (II) com a inclusão de uma constante multiplicativa

$$\gamma_l w_{1l} \rightarrow u_l(r), \quad (2.47)$$

já que ambas satisfazem a mesma equação diferencial com as mesmas condições de contorno para $r > r_c$.

Para satisfazer as condições (III)-(IV), deve-se modificar a pseudofunção de onda intermediária w_{1l} para

$$w_{2l}(r) = \gamma_l \left[w_{1l}(r) + \delta_l g_l \left(\frac{r}{r_{cl}} \right) \right], \quad (2.48)$$

onde $g_l(x)$ tende a zero para $x > 1$ e para x pequeno se comporta como x^{l+1} . Este comportamento assintótico escolhido para $f(x)$ e $g(x)$ garante que o potencial seja finito na origem. A função δ_l é a menor solução da equação quadrática resultante da condição que w_{2l} seja normalizada,

$$\gamma_l^2 \int_0^\infty \left[w_{1l}(r) + \delta_l g_l \left(\frac{r}{r_{cl}} \right) \right]^2 dr = 1. \quad (2.49)$$

O pseudopotencial final V_{2l}^{ps} , com função de onda w_{2l} e autovalor ϵ_l , é agora obtido invertendo-se a equação radial de Schrödinger.

A escolha de funções de corte com as seguintes formas,

$$f(x) = \exp(-x^{3,5}), \quad (2.50)$$

e

$$g(x) = x^{l+1} \exp(-x^{3,5}) \quad (2.51)$$

tem fornecido excelentes resultados para uma grande variedade de átomos, fazendo com que este tipo de pseudopotencial seja largamente utilizado em cálculos de estrutura eletrônica.

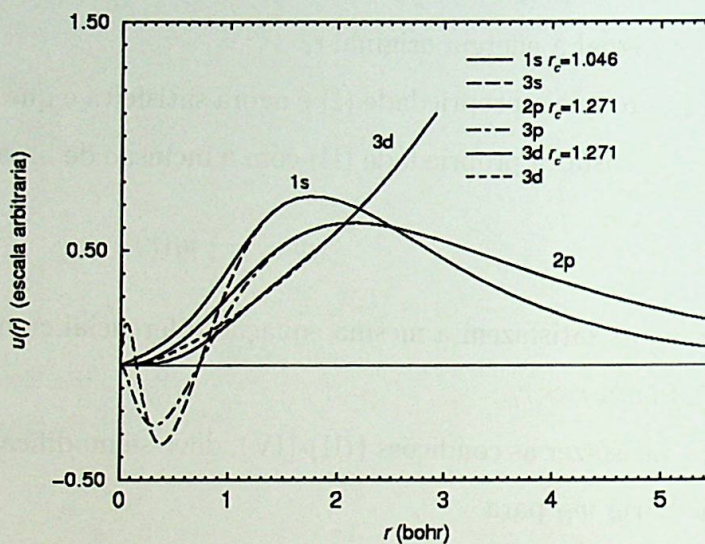


Figura 2.1: Funções de onda *real*(linha pontilhada) e *pseudo*(linha sólida). Os raios de corte para o Si, em unidades atômicas, podem ser visualizados na legenda.

Neste trabalho os pseudopotenciais *ab initio* de norma conservada foram gerados utilizando este esquema. Os raios de corte escolhidos foram iguais a 0.55 Å, 0.67 Å e 0.67 Å para as pseudo funções de onda *s*, *p* e *d* do Si e iguais a 0.71 Å, 0.67 Å e

0.84Å para as pseudofunções s , p e d do Ge, respectivamente. O potencial d do Ge foi gerado da configuração $4s^1 4p^1 4d^{0.25}$ de forma a obter uma função de onda d bem localizada. Estes potenciais foram adicionalmente transformados em pseudopotenciais do tipo Kleinman-Bylander [59]. Para o Si, o potencial d foi utilizado como potencial local, enquanto para o Ge, com o intuito de aumentar a transferibilidade, o potencial p foi escolhido como sendo local. As funções de onda *real* e *pseudo* podem ser visualizadas na Figura 2.1, com seus respectivos raios de corte, para o silício. Os pseudopotenciais podem ser vistos na Figura 2.2

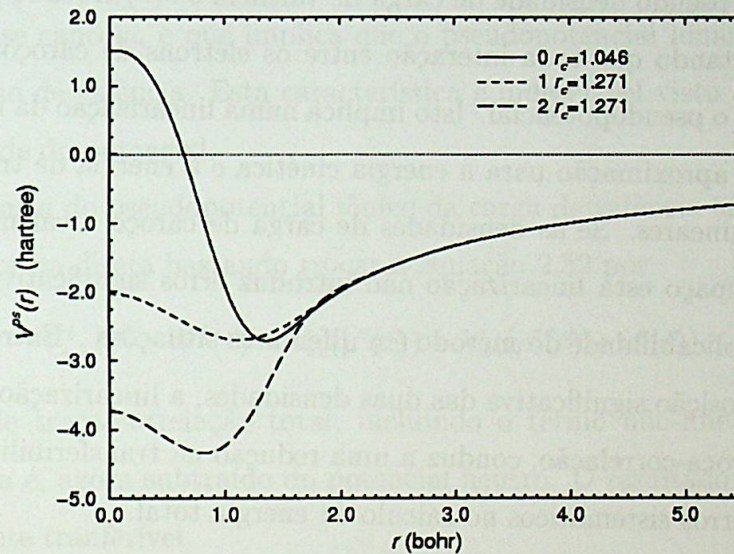


Figura 2.2: Pseudopotenciais para as diferentes componentes do momento angular $l = 1, 2, 3$.

Adicionalmente, utilizamos a chamada correção não-linear de caroço na descrição da troca-correlação entre o caroço e a valência do átomo de Ge, pois como o “overlap” entre densidades eletrônicas de caroço e valência é significativa, esta não-linearidade na energia de troca-correlação não pode ser negligenciada. Esta correção inserida ao pseudopotencial será explicitada de forma sintética na subseção a seguir.

2.3.2 A correção não-linear de caroço (nlcv)

O conteúdo desta subseção é baseado no artigo do Louie, Froyen and Cohen [60]. A densidade de carga, no formalismo do pseudopotencial, é dividida em duas contribuições, a dos estados de caroço e a dos estados de valência, onde também supõe-se que a energia total tem uma contribuição constante, advinda da densidade dos elétrons de caroço, mais a contribuição dos elétrons de valência. Como frequentemente a contribuição do caroço é completamente negligenciada, por ser constante e a energia total é dada pela equação 2.19 com a densidade de carga total trocada por uma pseudo densidade de carga de valência e $v(\vec{r})$ trocado por um pseudopotencial, resultando que toda interação entre os elétrons de caroço e valência é transferida para o pseudopotencial. Isto implica numa linearização da interação que só pode ser uma aproximação para a energia cinética e a energia de troca e correlação que são não-lineares. Se as densidades de carga de caroço e valência estão bem separadas no espaço esta linearização não introduz erros significativos, garantindo o sucesso da aplicabilidade do método em diferentes situações. Entretanto, se existe uma superposição significativa das duas densidades, a linearização, em particular do termo de troca-correlação, conduz a uma redução na transferibilidade do pseudopotencial e a erros sistemáticos no cálculo da energia total.

Como foi visto na seção 2.3 os pseudopotenciais são construídos para serem transferíveis, ou seja, eles devem obedecer às propriedades (III) e (IV), as quais garantem ao pseudopotencial uma boa transferibilidade. O pseudopotencial final, V_{ion}^l é extraído do potencial neutro subtraindo os potenciais de Coulomb e troca-correlação devido à pseudo densidade de carga de valência, $\rho^v(\vec{r})$. Por exemplo, para uma dada componente l do momento angular, o potencial iônico é dado por

$$V_{ion}^l(\vec{r}) = V^l(\vec{r}) - V_{ee}[\rho^v(\vec{r})] - V_{xc}[\rho^v(\vec{r})], \quad (2.52)$$

onde V_{ee} é o potencial de Hartree e V_{xc} é o potencial de troca-correlação.

As hipóteses básicas no procedimento descrito acima estão na aproximação do caroço congelado e no negligenciamento de contribuições da carga de caroço na determinação do potencial de troca e correlação visto pelos elétrons de valência. Basicamente o potencial total de troca-correlação é implicitamente escrito como:

$$V_{xc}(\rho^v + \rho^c) = [V_{xc}(\rho^v + \rho^c) - V_{xc}(\rho^v)] + V_{xc}(\rho^v), \quad (2.53)$$

Na construção do potencial iônico, os termos entre colchetes são incluídos como parte das propriedades de caroço. Já que V_{xc} é uma função não-linear da densidade de carga, a contribuição advinda da carga de valência na expressão entre colchetes não se cancela, o que implica que o pseudopotencial iônico é dependente da configuração de valência. Esta característica é indesejável visto que ela reduz a transferibilidade do potencial.

A dependência do pseudopotencial iônico da carga de valência em 2.53 pode ser removida de forma direta bastando trocar a equação 2.52 por

$$V_{ion}^l(\vec{r}) = V^l(\vec{r}) - V_{ee}(\rho^v(\vec{r})) - V_{xc}(\rho^v(\vec{r}) + \rho^c(\vec{r})). \quad (2.54)$$

O potencial de troca-correlação total, incluindo o termo não-linear da interação caroço valência é, agora subtraído do potencial neutro. O resultado é um potencial iônico altamente transferível.

No emprego do novo pseudopotencial, a carga de caroço deve ser adicionada à carga de valência sempre que a energia ou o potencial de troca e correlação é calculado. De forma a reduzir erros devido a magnitude da densidade de carga do caroço (ainda mantida congelada), o procedimento a ser adotado é trocar toda a densidade de caroço por uma densidade de caroço parcial que é igual a densidade de carga verdadeira fora de um raio r_0 e que possui uma forma arbitrária (mas conveniente) no interior deste raio de corte. Testes mostraram que r_0 deve ser escolhido de forma que a densidade de carga do caroço seja de 1 a 2 vezes maior que a densidade de carga de valência neste ponto. A densidade de caroço na região

interna do raio de corte r_0 foi simulada por funções de Bessel esféricas. Com isso a carga de caroço nas equações 2.53 e 2.54 é substituída por

$$\rho_{partial}^c(r) = \begin{cases} \frac{A \sin(Br)}{r} & \text{se } r < r_0 \\ \rho^c(r) & \text{se } r > r_0 \end{cases} \quad (2.55)$$

onde A e B são constantes.

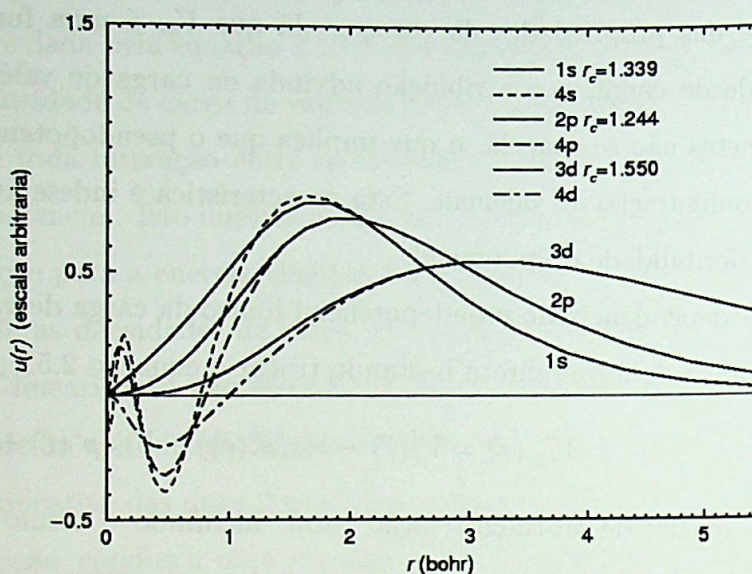


Figura 2.3: Funções de onda *real* (linha pontilhada) e *pseudo* (linha sólida) . Os raios de corte utilizados para o Ge, em unidades atômicas podem ser vistos no detalhe.

As funções de onda *real* e *pseudo* para o Ge, com a correção não-linear de caroço, são apresentadas na Figura 2.3 e o pseudopotencial com seus respectivos raios de corte podem ser vistos na Figura 2.4.

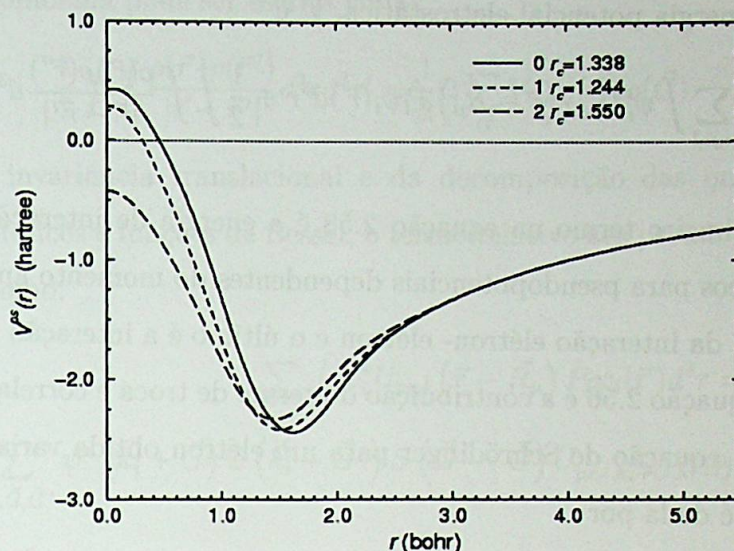


Figura 2.4: Pseudopotenciais para as diferentes componentes do momento angular $l = 1, 2, 3$

2.4 A Energia Total no Espaço dos Momentos

Em [61], Ihm, Zunger e Cohen apresentam uma nova alternativa para se calcular a energia total de um sistema atômico, que é o cálculo da energia no espaço recíproco. Esta formulação do cálculo é possível de utilização para qualquer tipo de sistema desde que imposta uma simetria translacional.

Para que isto se torne viável, é necessário que façamos a transformada de Fourier dos termos da energia total para o espaço recíproco. A energia total de um dado sistema no espaço direto, em unidades atômicas é dada por:

$$E_{total} = T + V + E_{xc} \quad (2.56)$$

onde a energia cinética, T é

$$T = \sum_i \int \psi_i^*(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2\right) \psi_i(\vec{r}) d^3 r, \quad (2.57)$$

e a energia potencial eletrostática, V é

$$V = \sum_{i,\mu,l} \int \psi_i^* U_{ps,l}(\vec{r} - \vec{R}_\mu) \hat{P}_l \psi_i(\vec{r}) d^3r + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + \frac{1}{2} \sum_{\mu,\nu} \frac{Z^2}{|\vec{R}_\mu - \vec{R}_\nu|}. \quad (2.58)$$

O primeiro termo na equação 2.58 é a energia de interação entre os elétrons e os núcleos para pseudopotenciais dependentes do momento angular. O segundo termo trata da interação elétron- elétron e o último é a interação íon-íon. O último termo na equação 2.56 é a contribuição do termo de troca e correlação para a energia total.

A equação de Schrödinger para um elétron obtida variacionalmente da equação 2.56 é dada por

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + \sum_{\mu,l} U_{ps,l}(\vec{r} - \vec{R}_\mu) \hat{P}_l + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + \mu_{xc}(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}), \quad (2.59)$$

onde

$$\mu_{xc}(\vec{r}) \equiv \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (2.60)$$

Até então, não fizemos uso da periodicidade do sistema. Para simplificar a equação 2.56 as funções de onda serão expressas em termos de ondas planas. Como foi visto anteriormente, ao contrário de um cálculo com o potencial real um cálculo com um pseudopotencial suave permite uma convergência mais rápida da expansão da função de onda em termos de ondas planas. Sejam as representações no espaço dos momentos da função de onda, da densidade de carga, do potencial Coulombiano e do potencial de troca-correlação, $\psi(\vec{k}_i + \vec{G})$, $\rho(\vec{G})$, $V_{Coul}(\vec{G})$ e $\mu_{xc}(\vec{G})$ respectivamente, onde \vec{G} são os vetores da rede recíproca. A componente de Fourier para o potencial Coulombiano, $V_{Coul}(\vec{G})$ é

$$V_{Coul}(\vec{G}) = \frac{8\pi\rho(\vec{G})}{G^2}, \quad (2.61)$$

obtida da equação de Poisson. Seja Ω o volume total do sistema e N o número total de átomos; então $\Omega_{at} = \Omega/N$. Utilizando esta representação de Fourier a energia de

repulsão Coulombiana pode ser escrita como:

$$\frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r d^3r' = \frac{1}{2} \Omega \sum_{\vec{G}} V_{Coul}(\vec{G}) \rho(\vec{G}). \quad (2.62)$$

Por meio da invariância translacional e da decomposição das ondas planas em harmônicos esféricos e funções de Bessel, o termo relativo aos pseudopotenciais pode ser reescrito como:

$$\sum_{i,\mu,l} \int \psi_i^* U_{ps,l}(\vec{r}-\vec{R}_\mu) \hat{P}_l \psi_i(\vec{r}) d^3r = \Omega \sum_{i,l,\vec{G},\vec{G}'} \psi^*(\vec{k}_i+\vec{G}) \psi(\vec{k}_i+\vec{G}') S(\vec{G}'-\vec{G}) U_{ps,l,\vec{k}_i+\vec{G},\vec{k}_i+\vec{G}'}, \quad (2.63)$$

onde $S(\vec{G}'-\vec{G})$ é o fator de estrutura dado por

$$S(\vec{G}'-\vec{G}) = \sum_{\mu} \frac{\exp[i(\vec{G}'-\vec{G}) \cdot \vec{R}_\mu]}{N} \quad (2.64)$$

e o fator de forma não-local generalizado é

$$U_{ps,l,\vec{k}_i+\vec{G},\vec{k}_i+\vec{G}'} \equiv \frac{1}{\Omega_{at}} \int \exp[-i(\vec{k}_i+\vec{G}) \cdot \vec{r}] U_{ps,l}(\vec{r}) \hat{P}_l \exp[i(\vec{k}_i+\vec{G}') \cdot \vec{r}] d^3r = \left(\frac{1}{\Omega_{at}}\right) (2l+1)4\pi \int U_{ps,l}(\vec{r}) j_l(|\vec{k}_i+\vec{G}|r) j_l(|\vec{k}_i+\vec{G}'|r) \times r^2 dr P_l(\cos\gamma). \quad (2.65)$$

Na última linha da equação 2.65, assume-se a simetria esférica do pseudopotencial iônico do átomo isolado sendo que j_l e P_l são a função de Bessel esférica e os polinômios de Legendre, respectivamente, com

$$\cos\gamma = \frac{[(\vec{k}_i+\vec{G}) \cdot (\vec{k}_i+\vec{G}')]}{(|\vec{k}_i+\vec{G}| \times |\vec{k}_i+\vec{G}'|)} \quad (2.66)$$

Na aproximação do pseudopotencial local, a energia do pseudopotencial, equação 2.63 se reduz a

$$\sum_{i,\mu,l} \int \psi_i^* U_{ps,l}(\vec{r}-\vec{R}_\mu) \hat{P}_l \psi_i(\vec{r}) d^3r = \Omega \sum_{\vec{G}} S(\vec{G}) U_{ps}(\vec{G}) \rho(\vec{G}). \quad (2.67)$$

Será mostrado depois que a soma múltipla em 2.63 não precisa ser claculada na expressão final para a energia total. Devido a propósitos práticos, é conveniente decompor o pseudopotencial geral não-local em uma parte puramente local e uma parte não-local

$$\sum_l U_{ps,l}(\vec{r}) \hat{P}_l = U_{ps}(\vec{r}) + \sum_l U'_{ps,l}(\vec{r}) \hat{P}_l, \quad (2.68)$$

onde $U'_{ps,l}(\vec{r}) \equiv U_{ps,l}(\vec{r}) - U_{ps}(\vec{r})$, de forma que o pseudopotencial puramente local, $U_{ps}(\vec{r})$, é responsável pela interação de longo alcance ($U_{ps}(\vec{r}) \sim -\frac{Z}{r}$ para r grande) sendo as partes não-locais de curto alcance. Este procedimento é sempre válido porque quando temos r grande $U_{ps}(\vec{r}) \sim -\frac{Z}{r}$ para qualquer l ou seja, a dependência com relação ao momento angular desaparece para r grande.

Combinando as equações 2.63, 2.67 e 2.68, a energia de interação entre o estados de valência e caroço fornece

$$\begin{aligned} \sum_{i,\mu,l} \int \psi_i^* U_{ps,l}(\vec{r} - \vec{R}_\mu) \hat{P}_l \psi_i(\vec{r}) d^3r = \Omega \left(\sum_{\vec{G}} S(\vec{G}) U_{ps}(\vec{G}) \rho(\vec{G}) \right) \\ + \Omega \left(\sum_{i,l,\vec{G},\vec{G}'} \psi^*(\vec{k}_i + \vec{G}) \psi(\vec{k}_i + \vec{G}') S(\vec{G}' - \vec{G}) U'_{ps,l,\vec{k}_i+\vec{G},\vec{k}_i+\vec{G}'} \right), \end{aligned} \quad (2.69)$$

onde os termos não diagonais no segundo somatório representam os espalhamentos não locais de $\vec{k}_i + \vec{G}$ para $\vec{k}_i + \vec{G}'$. A equação de Schrödinger no espaço dos momentos fica:

$$\sum_{\vec{G}'} \left[\left(\frac{\vec{k}_i + \vec{G}'}{2} \right)^2 \delta_{\vec{G}\vec{G}'} + V_{\vec{G}\vec{G}'}^i \right] \psi(\vec{k}_i + \vec{G}') = \epsilon_i \psi(\vec{k}_i + \vec{G}) \quad (2.70)$$

onde

$$V_{\vec{G}\vec{G}'}^i = V_{Coul}(\vec{G}' - \vec{G}) + \mu_{xc}(\vec{G}' - \vec{G}) + S(\vec{G}' - \vec{G}) \left[U_{ps}(\vec{G}' - \vec{G}) + \sum_l U'_{ps,l,\vec{k}_i+\vec{G},\vec{k}_i+\vec{G}'} \right] \quad (2.71)$$

Das equações 2.56, 2.62 e 2.69 pode ser visto que a energia total, equação 2.56, no espaço recíproco será dada por

$$E_{total} = \sum_i \epsilon_i - \Omega \left[\frac{1}{2} \sum_{\vec{G}} V_{Coul}(\vec{G}) \rho(\vec{G}) + \frac{1}{4} \sum_G \mu_{xc}(\vec{G}) \rho(\vec{G}) \right] + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu} \frac{2Z^2}{|\vec{R}_\mu - \vec{R}_\nu|} \quad (2.72)$$

Do ponto de vista prático, algumas manipulações são necessárias para que possamos calcular E_{total} da equação 2.72, em virtude de $V_{Coul}(0)$, $U_{ps}(0)$ e

$$\sum_{\mu \neq \nu} \frac{Z^2}{|\vec{R}_\mu - \vec{R}_\nu|}$$

serem quantidades individualmente divergentes. Para resolver este problema, primeiramente resolvemos a equação 2.70 com $V_{Coul}(0)$ e $U_{ps}(0)$ iguais a zero. Isto corresponde a um deslocamento do potencial (ou uma redefinição do nível de vácuo). Este deslocamento arbitrário é compensado pelo procedimento a seguir. Para $|\vec{G}|$ pequeno, o pseudopotencial local é

$$U_{ps}(\vec{G}) = \frac{-8\pi Z}{\Omega_{at} G^2} + \alpha_1 + \text{termos de alta ordem em } G, \quad (2.73)$$

onde o termo constante α_1 é dado por:

$$\alpha_1 = \lim_{G \rightarrow 0} \left[U_{ps}(\vec{G}) + \left(\frac{8\pi Z}{\Omega_{at} G^2} \right) \right] = (1/\Omega_{at}) \int \left[U_{ps}(\vec{r}) + \frac{Z}{r} \right] d^3 r \quad (2.74)$$

A densidade de carga deve ser expandida da mesma forma que a expansão para o pseudopotencial 2.73, fornecendo

$$\rho(\vec{G}) = (Z/\Omega_{at}) + \beta G^2 + \text{termos de alta ordem em } G \quad (2.75)$$

onde

$$\beta = \lim_{G \rightarrow 0} \frac{\Omega_{at}}{8\pi} \left(V_{Coul}(\vec{G}) - \frac{8\pi Z}{\Omega_{at} G^2} \right) = \frac{\Omega_{at}}{8\pi \Omega} \iint \frac{[\rho(\vec{r}) - (Z/\Omega_{at})]}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r d^3 r'. \quad (2.76)$$

Este último termo introduz uma complicação para a resolução das equações. Entretanto, β não entra na expressão final da energia, pois tanto as interações entre

os elétrons como a interação dos núcleos com os elétrons contém β , e os termos se cancelam.

A interação entre os íons é expressa supondo-se que o potencial eletrostático médio é zero, ou

$$\frac{1}{2} \sum_{\nu, \vec{R}_\nu \neq 0} \frac{Z^2}{|\vec{R}_\nu|} = \gamma_{Ewald} + \frac{1}{2} \lim_{G \rightarrow 0} \frac{8\pi Z^2}{\Omega_{at} G^2}, \quad (2.77)$$

onde

$$\gamma_{Ewald} \equiv \frac{1}{2} \sum_{\nu, \vec{R}_\nu \neq 0} \frac{Z^2}{|\vec{R}_\nu|} - \frac{1}{2} \lim_{G \rightarrow 0} \frac{8\pi Z^2}{\Omega_{at} G^2} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} \sum_{\nu, \vec{R}_\nu \neq 0} \frac{Z^2}{|\vec{R}_\nu|} - \frac{1}{\Omega_{at}} \int \frac{Z^2}{r} d^3r \right). \quad (2.78)$$

Nas equações 2.77 e 2.78, nos somatórios sobre ν , devem ser excluídos os termos com $\vec{R}_\nu = 0$.

Combinando as equações 2.67, 2.73, 2.75 e 2.77, obtemos que a soma dos termos anteriormente divergentes será

$$\lim_{G \rightarrow 0} \left[\frac{1}{2} V_{Coul}(G) \rho(G) + U_{ps}(G) \rho(G) \right] + \frac{1}{2} \sum_{\nu, \vec{R}_\nu \neq 0} \frac{Z^2}{|\vec{R}_\nu|} = \alpha_1 Z + \gamma_{Ewald}. \quad (2.79)$$

Sendo assim, a expressão final para a energia total, por átomo, é

$$E_{total} = \frac{1}{N} \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \Omega_{at} \sum_{\vec{G} \neq 0} V_{Coul}(\vec{G}) \rho(\vec{G}) - \frac{1}{4} \Omega_{at} \sum_{\vec{G}} \mu_{xc}(\vec{G}) \rho(\vec{G}) + \alpha_1 Z + \gamma_{Ewald}. \quad (2.80)$$

As funções de onda aqui utilizadas são representadas através de expansões em ondas planas. Para que estas expansões não fiquem demasiadamente complexas, o que tornaria o cálculo demasiadamente dispendioso, definiremos uma “energia de corte”. Excluindo as ondas planas com energia de cinética maior que a energia de corte, obtemos um limite para o número de funções base em nosso cálculo. Além disto, no somatório sobre todos os pontos da rede recíproca, utilizaremos somente alguns pontos, como descrito na subseção 2.2.2.

O método descrito nesta seção é bastante eficaz na determinação da energia do estado fundamental de um sistema. Entretanto, ainda se faz necessário um método eficaz para se obter a posição mais estável dos átomos.

Uma maneira bastante eficiente e largamente utilizada foi proposta por Car e Parrinello [62], que sugeriram uma Lagrangeana para descrever a dinâmica do sistema composto pelos núcleos e pelos orbitais

$$L = \sum_i \frac{1}{2} \mu \int_{\Omega} d\vec{r} |\dot{\psi}_i(\vec{r})|^2 + \sum_i \frac{1}{2} M \dot{R}_i^2 - E[\psi_i, R_i, \alpha_\nu], \quad (2.81)$$

onde μ e μ_ν são massas fictícias, M é a massa dos núcleos, R representa a posição dos núcleos, ψ_i são os orbitais das equações de Kohn-Sham e E é a energia total. Assim, as equações de movimento dos núcleos e dos orbitais serão descritas respectivamente por:

$$M_i \ddot{R}_i = -\nabla_{R_i} E; \quad (2.82)$$

$$\mu \ddot{\psi}_i(r, t) = -\frac{\partial E}{\partial \psi_i^*(\vec{r}, t)} + \sum_k \lambda_{ik} \psi_k(\vec{r}, t), \quad (2.83)$$

onde λ_{ik} são multiplicadores de Lagrange ligados a ortonormalidade dos orbitais de Kohn-Sham.

Para resolver as equações de Kohn-Sham utilizamos o esquema iterativo proposto por Joannopoulos [63]. Em particular, quando a dinâmica dos orbitais é realizada desta forma, o esforço computacional é bastante reduzido, pois desta forma não é necessária a diagonalização de matrizes, como no método autoconsistente convencional.

2.5 Obtenção da liga $Si_{1-x}Ge_x$

Do ponto de vista experimental a liga desordenada SiGe é usualmente crescida sobre um sustrato de Si por meio de MBE. Nos dias atuais a liga também já possa

ser crescida de forma completamente relaxada por meio de técnicas de composição de camadas graduais [64]. Do ponto de vista teórico, o procedimento adotado para simular a distribuição dos átomos na liga foi o método “Special Quasirandom Structures” (SQS) que será discutido de forma breve a seguir.

2.5.1 O método SQS

O método SQS foi proposto por Wei *et al.* [1] e constitui uma diferente estrutura conceitual para descrever as propriedades de uma liga $A_{1-x}B_x$ aleatória. A idéia é construir uma célula unitária periódica na qual ocupemos os M sítios da rede com os átomos A e B de modo que esta única configuração se assemelhe a configuração média de uma liga infinita $A_{1-x}B_x$ perfeitamente aleatória. A forma de quantificar uma combinação finita de M A s e B s que simulem a liga perfeitamente aleatória é através das funções de correlação estruturais, conhecidas de modelos estatísticos de rede. A configuração desejada é a combinação de A s e B s sobre uma célula unitária de M sítios que minimiza a diferença entre suas funções de correlação estrutural e aquelas da liga perfeitamente aleatória.

Ou seja, para uma dada super-célula com um dado número de sítios, geramos uma configuração σ onde todos os sítios da célula estão ocupados pelos componentes da liga. Então, calculamos as funções de correlação de pares, dadas por

$$\Pi_m(\sigma) = \frac{1}{Z_m N} \sum_{i,j} \Delta_m(i,j) S_i S_j, \quad (2.84)$$

onde Π_m é a função de correlação de pares de m -ordem, Z_m é o número de átomos na célula, $\Delta_m(i,j)$ é 1 se os sítios i e j são vizinhos de m -ordem e zero em qualquer outro caso e S_i é uma variável que assume o valor -1 se o sítio i é ocupado por Si e $+1$ se ele for ocupado por Ge. Para uma liga infinita perfeitamente aleatória (R),

a função de correlação de pares não depende de m ,

$$\Pi_m(R) = (2x - 1)^2, \quad (2.85)$$

onde x é a concentração de Ge na liga. Para uma dada configuração calculamos o desvio da aleatoriedade por

$$\delta\Pi_m = |\Pi_m(\sigma) - \Pi_m(R)|. \quad (2.86)$$

A quantidade acima é uma medida da aleatoriedade da configuração σ . O procedimento adotado para gerar uma configuração aceitável é o seguinte: (i) Dispomos de forma aleatória os átomos de silício e germânio numa super-célula com N -sítios, cuja concentração é definida por ($\frac{N_{Ge}}{N} = x$); (ii) calculamos $\delta\Pi_m(\sigma)$ para esta configuração; (iii) Se $\delta\Pi_m(\sigma)$ for grande, geramos uma nova configuração e repetimos o processo até que $\delta\Pi_m(\sigma)$ seja menor que um critério de convergência ε definido. Para a célula em estudo com 16 átomos, calculamos configurações que obedecem $\delta\Pi_m(\sigma) = 0$ para $m = 1, 2, 3$.

Depois de selecionada a estrutura, realizamos os cálculos de primeiros princípios, utilizando o formalismo descrito nas seções anteriores. Os resultados para a transição de fase da liga SiGe, bem como para o Si e o Ge puros, serão apresentados e discutidos no Capítulo 3.

2.6 Transições de Fases

Considerações sobre estabilidade levam a algumas das mais interessantes e significativas predições da termodinâmica. Existem diversas condições sobre as quais um sistema é tido como estável, e transições de fase na realidade são consequências de instabilidades destes sistemas. De um modo geral, para um número de moles constante N os potenciais termodinâmicos (a energia e suas transformadas de Legendre) são funções convexas das variáveis extensivas e funções côncavas de suas variáveis

intensivas. Se tivermos uma quebra destas características teremos uma transição de fase.

Existem primordialmente dois tipos de transições de fases: as transições de primeira ordem e as transições de segunda ordem, sendo que neste trabalho só discutiremos transições de fase de primeira ordem. As transições de fase de primeira ordem constituem de um deslocamento do estado de equilíbrio de um sistema de um mínimo local para outro, induzidas por uma mudança na temperatura ou em qualquer outro parâmetro termodinâmico. Como já mencionamos no Capítulo 1 neste trabalho é a pressão externa que provoca a alteração na fase.

Em uma transição de fase de primeira ordem o potencial molar de Gibbs das duas fases são iguais. No caso considerado neste trabalho, como realizamos os cálculos em $T = 0$, o potencial de Gibbs $G = U - TS + PV$ é idêntico ao potencial entálpico $H = U + PV$. Qualquer outro potencial é descontínuo na transição. As duas fases “habitam” diferentes regiões no “espaço termodinâmico”, e a igualdade de qualquer outra propriedade que não o potencial entálpico é pura coincidência. Esta descontinuidade nos potenciais molares é a propriedade que define uma transição de fase de primeira ordem.

O critério de estabilidade para o potencial termodinâmico $U(X_1, \dots, X_{s-1}, P_s, \dots, P_t)$, é que este deve ser uma função côncava de seus parâmetros intensivos (P_s, \dots, P_t) e uma função convexa dos parâmetros extensivos (X_1, \dots, X_{s-1}) . Geometricamente, a função deve existir acima dos hiperplanos tangentes no subespaço X_1, \dots, X_{s-1} e abaixo de seus hiperplanos tangentes no subespaço P_s, \dots, P_t .

Considere a função U como uma função de X_j , e suponha que ela tenha a forma dada na figura 2.5. A tangente DO também é mostrada. Devemos observar que a função se encontra acima desta tangente. E também existe acima de todas linhas tangentes desenhadas nos pontos a esquerda de D ou a direita de O. A função não existe globalmente acima das linhas tangentes desenhadas para os pontos entre D

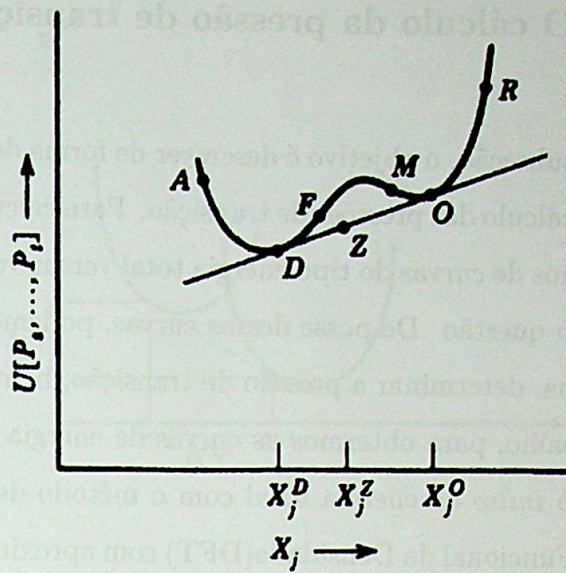


Figura 2.5: Reconstrução estável para um potencial geral.

e O. A curvatura local do potencial é positiva para todos os pontos exceto aqueles entre os pontos F e M. Apesar disto a transição ocorre da fase em D para a fase em O. A “curvatura global” falha em D antes da curvatura local falhar em F.

O potencial termodinâmico U corrigido consiste do segmento AD, da linha DO e do segmento original OR, como pode ser visto na Figura 2.5

O ponto intermediário Z na linha, corresponde a uma mistura de fases D e O. A fração molar da fase D varia linearmente da unidade a zero conforme Z move-se do ponto D para o ponto O.

O valor do potencial termodinâmico U no estado misto (isto é Z) claramente é menor que o estado puro (o estado sobre a curva inicial correspondente a X_j^Z). Então, o estado misto dado pela construção da linha unindo DO minimiza U e corresponde ao estado de equilíbrio físico do sistema.

2.6.1 O cálculo da pressão de transição

Nesta subseção, o objetivo é descrever de forma detalhada o procedimento adotado para o cálculo das pressões de transição. Para calcularmos as pressões de transição necessitamos de curvas do tipo energia total versus volume das células unitárias para as fases em questão. De posse destas curvas, podemos, via construção de Gibbs descrita acima, determinar a pressão de transição, bem como os volumes de transição. Neste trabalho, para obtermos as curvas de energia total versus volume perfizemos cálculos *ab initio* de energia total com o método de pseudopotenciais baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com aproximação da densidade local (LDA) utilizando o funcional de Ceperley-Alder [43] para a energia de troca-correlação.

Vamos considerar que queremos determinar a pressão de transição entre duas fases, I e II. Calculamos curvas de energia total, em função do volume, pelo método *ab initio* acima mencionado. feito isto a transição de fase ocorre ao longo da tangente comum entre as curvas $E_{total}^I(V)$ e $E_{total}^{II}(V)$ das duas fases em consideração, como discutido na seção anterior. O negativo da inclinação da tangente comum é a pressão de transição (P_t), ou seja,

$$P_t \equiv \tan \theta = -\frac{\Delta E}{\Delta V} \quad (2.87)$$

onde ΔE e ΔV estão definidos na Fig 2.6.

Para obtermos a tangente comum entre as curvas procuramos os pontos onde as derivadas das duas curvas são iguais. A seguir iremos descrever os passos implementados no programa construído para calcular a pressão de transição:

(1) O programa lê dois arquivos que contêm as energias totais e os volumes, para diferentes tamanhos da célula unitária, provenientes do cálculo *ab initio* para as duas fases consideradas;

(2) Para cada fase o programa interpola uma quantidade determinada de pontos N_{pt} . Isto se faz necessário porque devido ao custo computacional dos cálculos *ab*

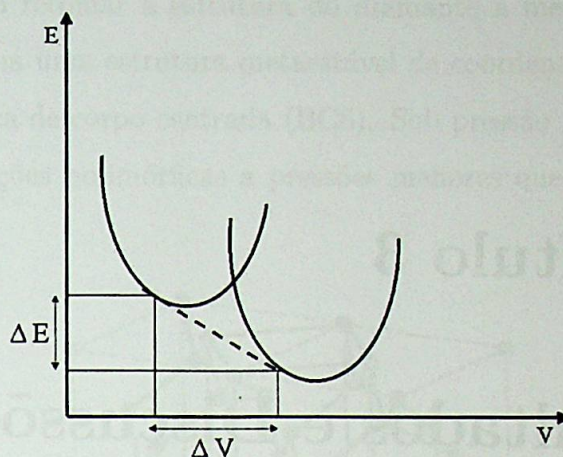


Figura 2.6: Esquema da construção da tangente comum.

initio, um número muito menor de pontos que o necessário para uma determinação precisa da tangente local é calculado. Esta quantidade de pontos, N_{pt} vai garantir a precisão com que serão comparadas as derivadas entre as duas fases, o que influencia diretamente no cálculo da pressão de transição;

(3) Para cada fase e para todos os pontos, o programa calcula a derivada numérica entre dois pontos;

(4) Em seguida o programa procura os pontos onde as derivadas obedecem o critério de precisão. O critério de precisão é arbitrário e tem como objetivo estabelecer a condição na qual as derivadas das duas fases são iguais. As derivadas foram consideradas iguais se obedecessem a precisão de 0.00001;

(5) Para finalizar o programa escreve o par ordenado: energia total e volume, para cada fase, com este par ordenado calculamos a pressão de transição da relação 2.87;

Capítulo 3

Resultados e Discussões

No capítulo anterior foram apresentados os procedimentos básicos utilizados para o cálculo das propriedades físicas de interesse neste trabalho. Este capítulo tem por objetivo principal apresentar e discutir os resultados obtidos para as transições de fase da liga $Si_{1-x}Ge_x$. Nas duas primeiras seções serão apresentados os resultados obtidos para as transições diamante $\rightarrow \beta$ -Sn \rightarrow Imma do silício e para a transição diamante $\rightarrow \beta$ -Sn do germânio. Na seção seguinte serão apresentados os resultados obtidos para a liga desordenada SiGe.

3.1 Silício Puro

Como já foi mencionado no Capítulo 1, sob pressão o silício apresenta diversas transições polimórficas que já foram bastante estudadas tanto do ponto de vista teórico quanto experimental. A primeira transição realizada pelo silício é a transição diamante (CD) $\rightarrow \beta$ -Sn, sendo que as duas estruturas são apresentadas na Figura 3.1. Nesta transição o silício altera seu estado de semicondutor para metálico. Esta é uma transição de primeira ordem e apresenta uma grande histerese, o que justifica

o fato do silício não retomar a estrutura do diamante à medida que a pressão é reduzida, mas assuma uma estrutura metaestável de coordenação quatro com uma célula unitária cúbica de corpo centrada (BC8). Sob pressão não-hidroestática, o Si pode realizar transições polimórficas a pressões menores que no caso hidroestático [3].

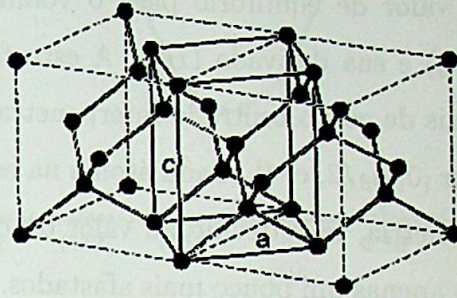


Figura 3.1: Estrutura β -Sn, linha sólida, e estrutura diamante (linhas tracejadas).

Neste trabalho perfizemos cálculos de energia total utilizando a Teoria do Funcional da Densidade e para o funcional de troca-correlação LDA utilizamos parametrização de Perdew e Zunger [42], para energia de correlação obtida por Ceperley e Alder [43] (que será denotada por CA). O pseudopotencial de norma conservada, para o Si, foi gerado pelo procedimento BHS com os raios de corte apresentados na Seção 2.3.2.

A célula unitária contém 16 átomos e através de inúmeros testes de convergência, o conjunto base de ondas planas foi definido com uma energia de corte de $40 R_y$. A densidade eletrônica foi calculada utilizando um conjunto de pontos- \vec{k} [52] equivalente a $4 \times 4 \times 4$ e $8 \times 8 \times 16$ na completa zona de Brillouin, para as estruturas do diamante e β -Sn, respectivamente. A superfície de Fermi da fase metálica β -Sn foi calculada com uma temperatura eletrônica de 0.001 eV. Com estes parâmetros, a energia total apresenta uma precisão melhor que $1 mhartree$.

Calculamos a energia total por átomo para o Si, o Ge e para liga SiGe na estrutura

do diamante para vários volumes da célula unitária, variando a constante de rede por aproximadamente $\pm 15\%$ do seu valor de equilíbrio. Estas energias foram então ajustadas pela equação de estado de Murnaghan [65] que é dada por

$$E_{tot}(V) = \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right], \quad (3.1)$$

que fornece o valor de equilíbrio para o volume (V_0), o módulo de elasticidade volumétrico (B_0) e sua derivada (B'_0). A estrutura β -Sn é formada por duas sub-redes tetragonais de corpo centrado interpenetrantes, deslocadas uma em relação a outra pelo vetor $[0, a_\beta/2, c/4]$. Cada átomo na estrutura β -Sn têm quatro primeiros vizinhos por simetria, mas devido ao valor de c/a_β , os dois segundos vizinhos em $\pm[0, 0, c]$ estão apenas um pouco mais afastados. Então os átomos têm efetivamente coordenação seis com uma distância entre os primeiros vizinhos um pouco maior que $a_\beta/2$. Isto representa um aumento no número de coordenação já que a estrutura do diamante têm coordenação quatro, o que é uma característica comum da transição de fase estrutural para uma fase metálica. Como na estrutura β -Sn a constante de rede c é diferente da constante de rede a_β , esta estrutura possui um grau de liberdade a mais que a estrutura do diamante, por conseguinte a razão c/a_β deve ser otimizada para cada volume.

O procedimento adotado neste trabalho para esta otimização foi o seguinte: para um dado volume realizamos diversas variações na razão c/a_β , com isso construímos curvas de energia total em função de c/a_β para um dado volume. Uma curva típica pode ser vista na Figura 3.2.

Ajustamos então uma função do segundo grau para cada conjunto de pontos e determinamos a razão c/a_β que minimiza cada curva. Outro procedimento testado para determinar a c/a_β que minimiza cada curva foi interpolar alguns pontos com funções polinomiais e verificar qual era a c/a_β mínima. Os dois procedimentos fornecem resultados similares. Em seguida construímos um gráfico, Figura 3.3, para verificar o comportamento da razão c/a_β em função do volume. Podemos obser-

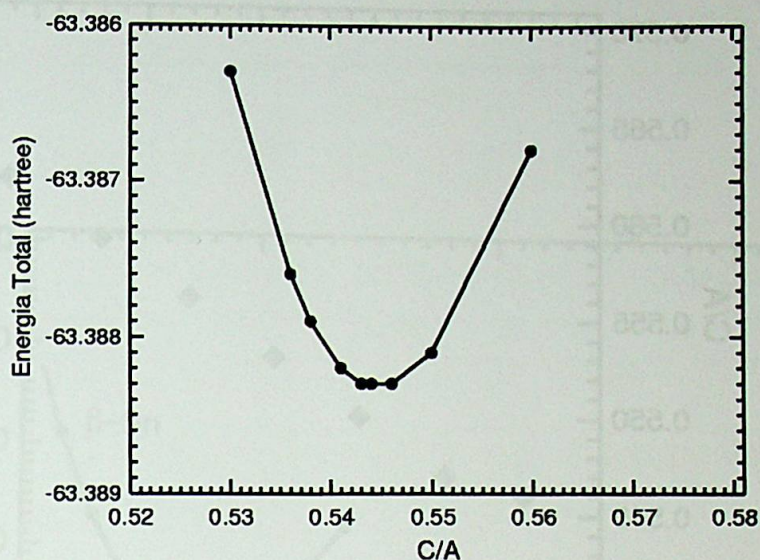


Figura 3.2: Comportamento da energia total em função da razão c/a_β , para um dado volume da estrutura β -Sn. Com curvas deste tipo determinamos a c/a_β que minimiza cada volume.

var claramente da figura 3.3 que a razão c/a_β aumenta para os volumes maiores e diminui para os volumes menores num comportamento quase linear.

Os parâmetros estruturais calculados para o Si nas estruturas do diamante e β -Sn estão listados na Tabela 3.1. O resultado LDA-CA da constante de rede $a_D^{CA} = 5.39 \text{ \AA}$ e módulo de elasticidade volumétrico $B_0^{CA} = 94.14 \text{ GPa}$ estão em excelente acordo com os resultados teóricos obtidos por Garcia *et al.* [66] ($a_D^{CA} = 5.37 \text{ \AA}$ e $B_0^{CA} = 98 \text{ GPa}$), Ortiz [67] ($a_D^{CA} = 5.37 \text{ \AA}$) e Moll [17] ($a_D^{CA} = 5.39 \text{ \AA}$ e $B_0 = 97 \text{ GPa}$). Se compararmos com o resultado experimental, a constante de rede é subestimada por 0.75% e o módulo de elasticidade volumétrico é subestimado por 5%, sendo que ambos os resultados estão dentro da margem de erro típica de cálculos DFT- LDA [34]. A razão c/a_β para o Si, na pressão de transição para a estrutura β -Sn é 0.551 que concorda muito bem com os resultados experimentais de 0.551 e 0.552 obtido por McMahon e Nelmes [7] e Hu e Spain [5], respectivamente. Este

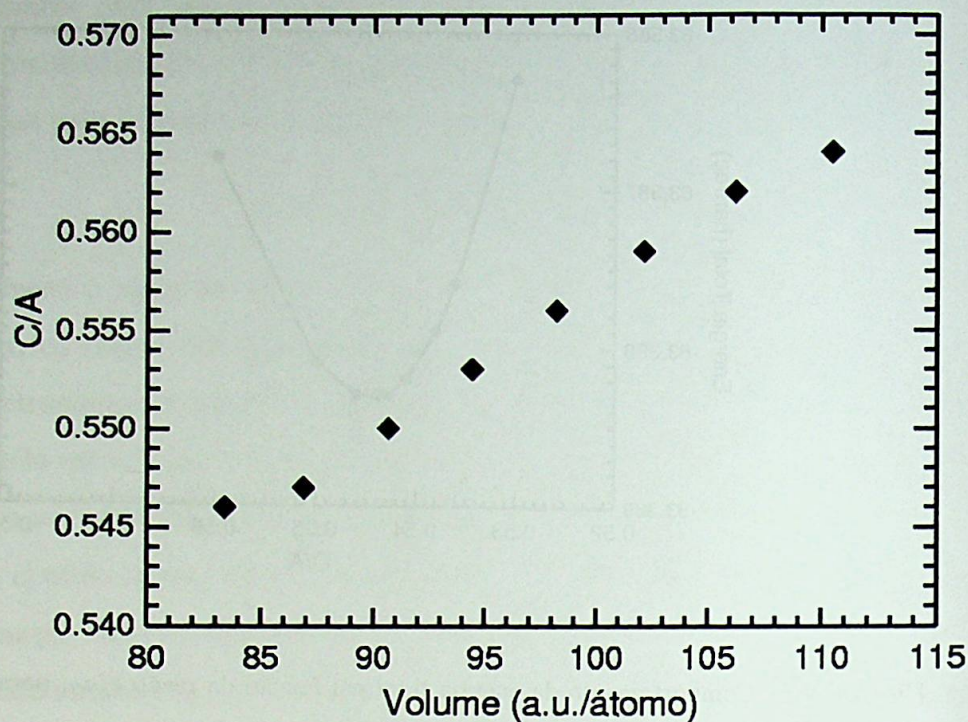


Figura 3.3: Comportamento da razão c/a_β em função do volume por átomo de Si, na estrutura β -Sn.

resultado também está em acordo com o resultado teórico de 0.548 calculado por Moll [17].

As equações de estado calculadas para as duas fases do Si, β -Sn e diamante, são mostradas na Figura 3.4, onde as linhas sólidas são os ajustes obtidos utilizando a equação 3.1 para cada estrutura. Todas as configurações entre os dois pontos cinzas na Figura 3.4 correspondem a regiões da equação de estado energeticamente acima da tangente comum (denotada pela linha tracejada na Figura 3.4) e são termodinamicamente instáveis. A pressão de transição P_T é dada pela inclinação da tangente comum.

Na Tabela 3.2 ΔE representa a diferença entre os mínimos de energia das duas

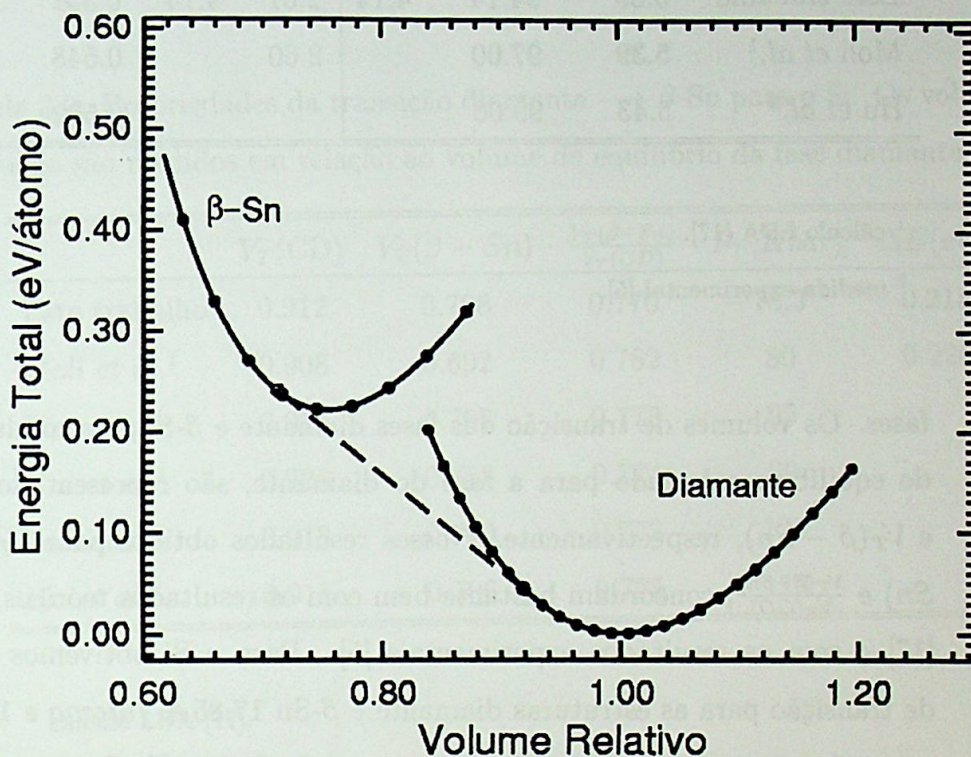


Figura 3.4: Energia total por átomo em função do volume relativo ao volume de equilíbrio da fase diamante. A energia total do Si na fase diamante foi escolhida como a energia zero de referência. A linha tracejada denota a tangente comum para as equações de estado das estruturas diamante e β -Sn (construção de Gibbs). Os dois pontos em cinza representam os volumes de transição.

Tabela 3.1: Propriedades estruturais do Si nas estruturas do diamante e β -Sn.

	diamante			β -Sn				
	$a_D(\text{\AA})$	$B_0(\text{GPa})$	B'_0	$c(\text{\AA})$	$a_\beta(\text{\AA})$	$\frac{c}{a_\beta}$	$B_0(\text{GPa})$	B'_0
Este trabalho	5.39	94.14	4.14	2.61	4.74	0.551	113.54	4.31
Moll <i>et al.</i> ¹	5.39	97.00		2.60		0.548	115.00	
Hu <i>et al.</i> ²	5.43	99.00				0.552		

¹ cálculo LDA [17].

² medida experimental [5].

fases. Os volumes de transição das fases diamante e β -Sn, em unidades do volume de equilíbrio calculado para a fase do diamante, são representados por $V_T(CD)$ e $V_T(\beta - Sn)$, respectivamente. Nossos resultados obtidos para $V_T(CD)$, $V_T(\beta - Sn)$ e $\frac{V_T(\beta - Sn)}{V_T(CD)}$, concordam bastante bem com os resultados teóricos calculados por [17] e com os resultados experimentais [5]. Para o Si obtivemos como volumes de transição para as estruturas diamante e β -Sn $17.85 \text{ \AA}^3/\text{átomo}$ e $13.85 \text{ \AA}^3/\text{átomo}$ respectivamente, o que representa uma contração de 22.4%. Este resultado concorda com os resultados experimentais medidos por McMahon e Nelmes [7] de 23.8(2)% e por Jamieson [3] de 22.5(5)%.

O valor experimental para a pressão de transição do Si entre as fases diamante e β -Sn são incertos, diferindo entre si por 12 kbar. McMahon e Nelmes [7] mediram um valor de 103 kbar. Em um estudo por difração de raios-x, Hu e Spain [5] encontraram que a transição se inicia por volta de 112 kbar e que as duas fases podem coexistir aproximadamente até 125 kbar. Nosso resultado LDA-CA calculado para a pressão de transição foi de 78.3 kbar, que concorda bastante bem com os resultados calculados por Moll *et al.* [17] de 80 kbar e Needs e Mujica [16] de 78 kbar. Estes

resultados teóricos se encontram bem abaixo dos resultados experimentais. Uma possível explicação dada por Yin e Cohen [25] é que as pressões de transição são calculadas em $T = 0K$ e a medida experimental é feita a temperatura ambiente, o que proporcionaria um erro na pressão de transição de $\sim 15\%$. Adicionado a isto, possíveis efeitos de “superstress” podem fornecer valores medidos maiores que os valores calculados [25].

Por outro lado uma possível tentativa teórica para melhorar os resultados calculados para a pressão de transição seria utilizar funcionais GGA ao invés de LDA. Moll *et al.* [17] exploraram esta hipótese e realizaram cálculos LDA e GGA com diferentes funcionais para o termo de troca e correlação. E verificaram que com GGA, independente do funcional, a pressão de transição calculada é maior que aquela calculada com os funcionais LDA. Eles estimam que a pressão de transição seja subestimada por aproximadamente 30 % em cálculos LDA e 10 % em cálculos GGA.

A grande maioria dos cálculos teóricos anteriores foram realizados utilizando LDA. Sendo importante salientar que embora o LDA possa subestimar a pressão de transição, esta aproximação não altera a física do problema. Além do que algumas propriedades estruturais são melhores descritas em LDA que com GGA, o que justifica o fato de termos escolhido LDA como funcional para o termo de troca e correlação.

Outro aspecto que merece atenção, e é tão importante quanto a diferença de temperatura entre o cálculo e o experimento, é a dificuldade na realização de medidas de pressão de transição e de volumes de transição. Existem diferentes técnicas utilizadas pelos experimentais para se fazer estas medidas: difração de raio-x, ondas de choque, espalhamento raman e medidas de absorção no infravermelho. Nestes experimentos as fases podem coexistir em um intervalo grande de pressões, da ordem de 1 GPa , onde em cada experimento critérios diferentes para determinar a transição são adotados. Além disso, a amostra deve ser bastante pura e a calibração do

experimento deve ser tomada de forma cuidadosa. Todos estes aspectos justificam o fato de na literatura existirem diversos valores para os volumes de transição bem como para a pressão de transição.

A segunda transição de fase para o Si, à medida que a pressão é aumentada, entre as fases $\beta\text{-Sn} \rightarrow \text{Imma}$, também foi estudada. A estrutura *Imma*, é ortorrômbica de corpo centrado, e uma representação pictórica é apresentada na Figura 3.5. A célula primitiva é definida pelos vetores de rede $\vec{a}_1 = \frac{1}{2}(a, b, -c)$, $\vec{a}_2 = \frac{1}{2}(-a, b, c)$ e $\vec{a}_3 = \frac{1}{2}(a, -b, c)$ com as posições atômicas dadas por $\tau_{\pm} = \pm \left[\frac{1}{4}\vec{a}_1 + \left(\frac{1}{4} + u\right)\vec{a}_2 + u\vec{a}_3 \right]$, onde u é um parâmetro interno (variando de $\frac{1}{4}$ a $\frac{1}{8}$) que determina a coordenada z relativa aos dois átomos na base. Os três parâmetros $\frac{b}{a}$, $\frac{c}{a}$ e u especificam a estrutura para um dado volume. Em geral o parâmetro $\frac{b}{a}$ é um pouco menor ou igual à unidade e $\frac{c}{a}$ é um pouco maior que 0.5.

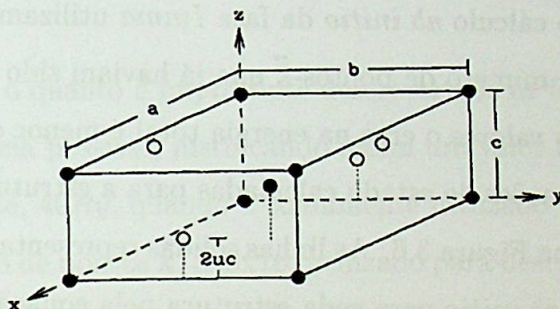


Figura 3.5: Representação da estrutura *Imma*.

A estrutura *Imma* é uma generalização das estruturas $\beta\text{-Sn}$ e *sh*, sendo que ambas estruturas podem ser descritas em termo da *Imma* fazendo-se restrições específicas sobre os parametros estruturais. Por exemplo, a estrutura $\beta\text{-Sn}$ que é uma tetragonal de corpo centrado com dois átomos na base, pode ser obtida da estrutura *Imma* fazendo $b/a = 1$ e $u = \frac{1}{8}$.

Tal como realizado anteriormente para a estrutura $\beta\text{-Sn}$, todos os parâmetros estruturais foram otimizados. O que acarreta um enorme custo computacional

para a descrição desta estrutura. Para a estrutura do diamante tínhamos somente um grau de liberdade, o parametro de rede a_D . A estrutura β -Sn apresenta dois parâmetros, as constante de rede a_β e c , e por isso precisamos construir uma curva de energia total em função da razão c/a_β para cada volume, de forma a obtermos a razão que minimiza cada volume. Agora para a estrutura *Imma* e para cada volume temos que construir duas curvas de energia total, que foram construídas da seguinte forma: para uma dado volume fixamos quatro valores para a razão b/a , e para cada b/a fixo variamos a razão c/a . Desta forma obtivemos para cada volume as razões b/a e c/a que minimizam a energia total para cada volume. Fizemos isto para oito volumes, variando de aproximadamente $\pm 15\%$ do valor esperado do volume equilíbrio. Para cada volume a estrutura foi relaxada de forma a obtermos também o u ideal.

Para o cálculo *ab initio* da fase *Imma* utilizamos os mesmos valores de energia de corte e número de pontos- \vec{k} que já haviam sido utilizado para a estrutura β -Sn. Com estes valores o erro na energia total é menor que $1mRy$.

As equações de estado calculadas para a estrutura β -Sn e *Imma* do Si são apresentadas na Figura 3.6. As linhas sólidas representam o ajuste dos pontos calculados de forma *ab initio* para cada estrutura pela equação de estado de Murnaghan [65].

A energia total obtida para esta estrutura ortorrômbica foi mais baixa que a energia total obtida para a estrutura β -Sn para todos os volumes considerados, que de certa forma é justificado pelo fato da *Imma* não apresentar os vínculos impostos à estrutura β -Sn. Entretanto, para grande volumes relativos da ordem de 0.82 onde as duas estruturas são similares a diferença de energia entre as duas fases é da ordem do erro estimado para as diferenças de energia. Em volumes intermediários as duas estruturas são sutilmente diferenciadas, pois as diferenças de energia são um pouco maiores que o erro nos cálculos. Para volumes menores as energias totais para as duas estruturas são mais claramente distintas. O fato das duas fases terem energias

Tabela 3.3: Propriedades estruturais da fase *Imma* e da transição $\beta\text{-Sn} \rightarrow \text{Imma}$.

Fase	Este trabalho	McMahon <i>et al.</i> [7]
<i>Imma</i>	—	—
$a(\text{\AA})$	4.752	4.737
b/a	0.952	0.950
c/a	0.540	0.538
B_0 (GPa)	110.4	
$V_T^{\beta\text{-Sn}}(\text{\AA}^3/\text{átomo})$	13.82	
$V_T^I(\text{\AA}^3/\text{átomo})$	13.79	13.59
P_T (kbar)	90.6	130

tão próximas, mostra o quanto é importante descrevermos as fases metálicas com o máximo de convergência possível, justificando assim um valor relativamente grande para a energia de corte, $40Ry$, quando é comumente utilizado $12Ry$ para o Si, bem como o grande número de pontos \vec{k} , $8 \times 8 \times 16$, utilizado para descrever a fase metálica.

O fato das duas fases serem, para determinados volumes, indiscerníveis implica numa grande dificuldade para que o experimental possa encontrar a fase *Imma*. Acredita-se que devido a este fato esta estrutura foi uma das últimas a ser descoberta.

3.2 Germânio Puro

O germânio sob pressão também tem sido tema de inúmeros estudos. A primeira transição estrutural sofrida pelo germânio, diamante $\rightarrow \beta\text{-Sn}$, é bastante similar à transição do silício, ocorrendo por volta de 10 GPa [4] enquanto a pressão para o Si

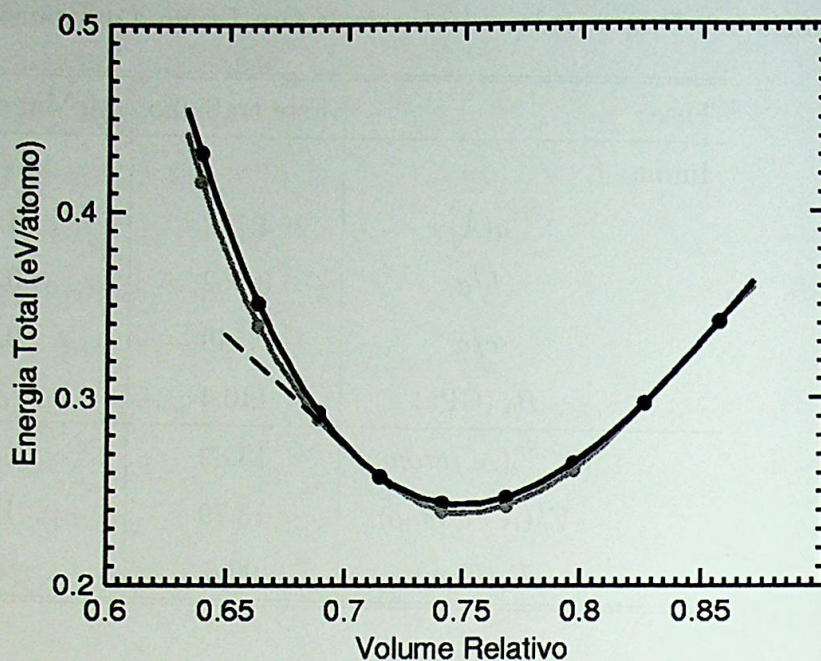


Figura 3.6: Curvas de energia total em função do volume relativo ao volume de equilíbrio para a estrutura diamante para as fases β -Sn e *Imma* do Si. A curva escura representa a estrutura β -Sn e a curva cinza a fase *Imma*. A linha tracejada representa os volumes de transição. Neste gráfico a energia total tomada como zero foi a energia para estrutura de equilíbrio, a pressão zero, para a fase do diamante.

é de aproximadamente 11 *GPa*. Embora a seqüência polimórfica seja idêntica entre o Si e o Ge, para as transições subseqüentes pressões bem maiores necessitam ser superadas, 75 *GPa* para a transição β -Sn \rightarrow *Imma* e aproximadamente 81 *GPa* para a transição *Imma* \rightarrow *sh*. Para o Si as pressões equivalentes são de 13 *GPa* e 16 *GPa*. Um argumento envolvendo os estados de caroço *d* do Ge (não existentes no silício) dado por Chang e Cohen [26] e posteriormente por Lewis e Cohen [15] sugerem uma repulsão extra associada a esses estados, resultando num deslocamento da curva de energia para volumes maiores, proporcionando um aumento na pressão de transição para as fases metálicas do Ge.

Partindo das fases metálicas e reduzindo a pressão, Si e Ge se transformam em diferentes estruturas metaestáveis: uma estrutura cúbica de corpo centrado com 8 átomos por célula unitária para o Si (BC8) [69], já mencionada anteriormente, e uma estrutura tetragonal simples com 12 átomos por célula unitária para o Ge (ST-12) [70]. A estrutura metaestável (BC8) para o Ge também é encontrada à medida que a pressão é abaixada.

Para o germânio repetimos o procedimento de cálculo descrito anteriormente para o Si. Para as fases do diamante e β -Sn os volumes foram variados de $\pm 15\%$, com um custo adicional para a estrutura β -Sn pois como ela apresenta um grau de liberdade a mais, a razão c/a_β para cada volume necessita ser otimizada. As energias calculadas foram ajustadas pela equação de estado de Murnaghan [65]. Com isso as propriedades: constante de rede de equilíbrio, módulo de elasticidade volumétrico e sua derivada são obtidos para as duas fases em estudo.

A interação não-linear entre o caroço e a valência (nlcv) [60] foi incluída, com uma densidade eletrônica para o pseudocarço que seja idêntica à verdadeira densidade eletrônica de caroço para uma raio de corte de 0.63 \AA . Isto foi feito por que sem esta correção, como será visto a seguir, obtemos um comportamento para a pressão que não é corroborado por medidas experimentais. O conjunto base de ondas planas corresponde a uma energia de corte de $45 Ry$, para o pseudopotencial sem a inclusão da correção não-linear de caroço e de $50 Ry$ quando a correção não-linear de caroço foi adicionada ao pseudopotencial. A célula unitária utilizada contém 16 átomos e a densidade eletrônica foi calculada com um conjunto de pontos- \vec{k} baseado no esquema proposto por Monkhorst-Pack [52] de $4 \times 4 \times 4$ e $8 \times 8 \times 16$ para a estrutura do diamante e β -Sn, respectivamente.

A variação da razão c/a_β em função do volume por átomo, em unidades atômicas, pode ser verificada na Figura 3.7 para o cálculo sem nlcv, e na Figura 3.8 para os cálculos com a nlcv. Podemos verificar, comparando essas figuras, que a inclusão da

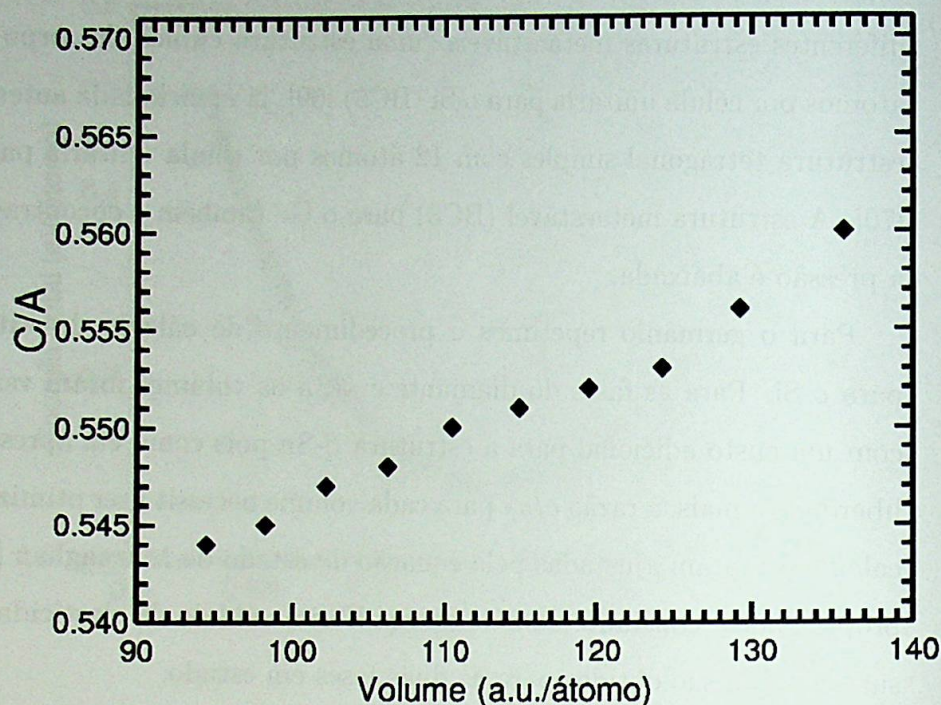


Figura 3.7: Comportamento da razão c/a_β em função do volume por átomo (em unidades atômicas) para o Ge na estrutura β -Sn e sem a inclusão da correção não-linear de caroço.

nlcv não altera de forma significativa nossos resultados, visto que o comportamento da curva não se altera. Apenas um pequeno decréscimo no valor de c/a_β , para um dado volume, pode ser constatado. A razão c/a_β na pressão de transição para a fase β -Sn, é apresentada na Tabela 3.4, e está em acordo com outros resultados teóricos e com a medida experimental.

Para a estrutura do diamante os nossos resultados CA de $a_D^{CA} = 5.54 \text{ \AA}$ e $B_0^{CA} = 78.23 \text{ GPa}$ para a constante de rede e módulo de elasticidade volumétrico, respectivamente, apresentados na Tabela 3.4 concordam com resultados teóricos obtidos por Garcia *et al.* [66] de ($a_D^{CA} = 5.55 \text{ \AA}$ e $B_0^{CA} = 78.0 \text{ GPa}$; também sem a correção não-linear de caroço). Nossos resultados CA-nlcv de $a_D^{CA} = 5.63 \text{ \AA}$ e

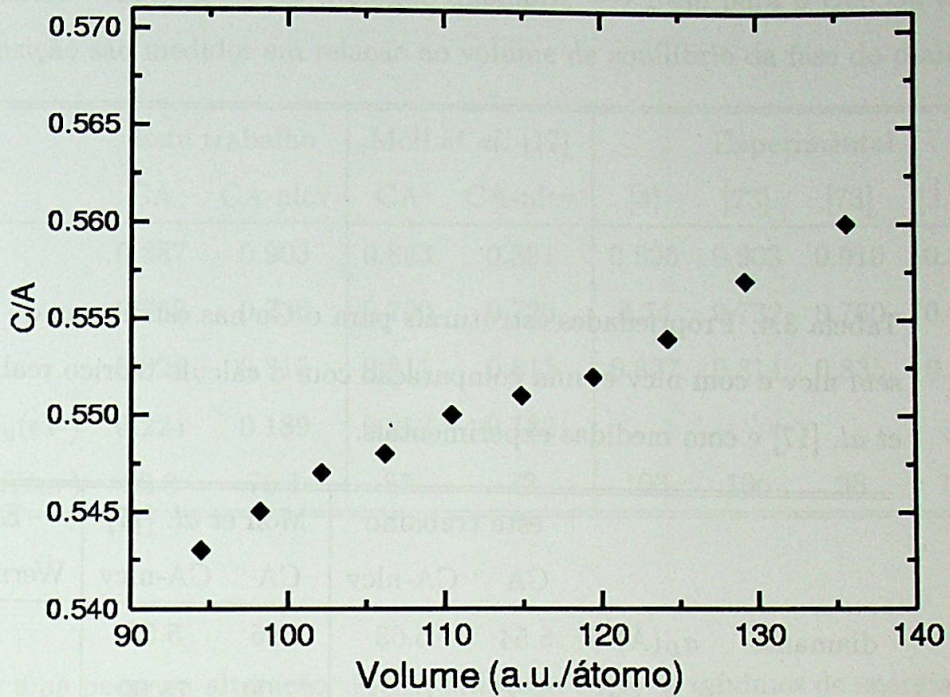


Figura 3.8: Comportamento da razão c/a_β em função do volume por átomo (em unidades atômicas) para o Ge, na estrutura β -Sn com a inclusão da correção não-linear de caroço.

$B_0^{CA} = 75.21 \text{ GPa}$ também está em acordo com os resultados obtidos por Mujica e Needs [71] que calcularam, com nlc, $a_D^{CA} = 5.64 \text{ \AA}$ e $B_0^{CA} = 75.00 \text{ GPa}$, bem como Juan e Kaxiras [72] que obtiveram $a_D^{CA} = 5.57 \text{ \AA}$ e $B_0^{CA} = 74.72 \text{ GPa}$. Quando comparado com o resultado experimental [29], nosso resultado CA-nlc para a constante de rede difere por 0.35% e o módulo de elasticidade volumétrico difere por 1.6%, enquanto nosso resultado CA difere por 1.9% e 1.6%, respectivamente. Estes valores estão dentro do esperado para as aproximações utilizadas.

Da Tabela 3.5, que apresenta as propriedades de transição, podemos constatar uma mudança significativa nos resultados LDA em razão da inclusão da correção não-linear de caroço. Os volumes de transição bem como a razão entre eles sofrem

Tabela 3.4: Propriedades estruturais para o Ge nas estruturas do diamante e β -Sn sem nlcv e com nlcv e uma comparação com o cálculo teórico realizado por N.Moll *et al.* [17] e com medidas experimentais.

		este trabalho		Moll <i>et al.</i> [17]		Experimental
		CA	CA-nlcv	CA	CA-nlcv	Werner <i>et al.</i> [29]
diamante	$a_D(\text{\AA})$	5.54	5.63	5.55	5.59	5.65
	$B_0(\text{GPa})$	78.23	75.21	77.00	75.00	77.00
	B_0'	4.74	3.83			
β -Sn			—			—
	$c(\text{\AA})$	2.77	2.78	2.78	2.78	
	$a_\beta(\text{\AA})$	5.03	5.064			
	$\frac{c}{a_\beta}$	0.551	0.549		0.547	0.551
	$B_0(\text{GPa})$	87.20	85.53	86.00	86.00	
	B_0'	4.15	4.12			

Tabela 3.5: Propriedades da transição diamante $\rightarrow \beta$ -Sn para o Ge. Os volumes de transição são medidos em relação ao volume de equilíbrio da fase do diamante.

	Este trabalho		Moll <i>et al.</i> [17]		Experimental			
	CA	CA-nlcv	CA	CA-nlcv	[4]	[73]	[73]	[3, 74]
V_t^d	0.887	0.903	0.863	0.891	0.895	0.903	0.910	0.875
V_t^β	0.732	0.736	0.700	0.723	0.74	0.732	0.760	0.694
$\frac{V_t^\beta}{V_t^d}$	0.825	0.815	0.811	0.811	0.827	0.811	0.835	0.793
$\Delta E_0 (eV)$	0.224	0.189	0.212	0.182				
$P_t (Kbar)$	92.3	76.1	87	73	103	106	98	100

apenas uma pequena alteração. Mas a diferença entre os mínimos de energia (ΔE_0) é significativamente alterada, o que acarreta uma mudança da pressão de transição, pois o posicionamento relativo das duas curvas muda. Outra peculiaridade é o fato que a pressão de transição calculada para o Ge com LDA sem nlcv é de 92.3 GPa, um valor maior que a calculada para o Si. Isto está em desacordo com medidas experimentais onde observa-se que a pressão para a transição diamante $\rightarrow \beta$ -Sn do Si é maior que a pressão de transição para o Ge. Mas com a inclusão de nlcv obtemos exatamente o comportamento verificado experimentalmente, embora a pressão de transição seja subestimada, o que é uma característica da aproximação LDA, como já mencionado anteriormente. Resultados similares ao obtido neste trabalho foram encontrado por Moll *et al.* [17], como podemos observar na tabela 3.5.

Para o germânio, sem nlcv, encontramos volumes de transição de $18.85 \text{ \AA}^3/\text{átomo}$ e $15.55 \text{ \AA}^3/\text{átomo}$, para as estruturas do diamante e β -Sn, respectivamente, o que fornece uma redução no volume de 17.5 %. Este resultado obtido para a contração do volume concorda com o resultado teórico de 16 % calculado por Chang e Cohen

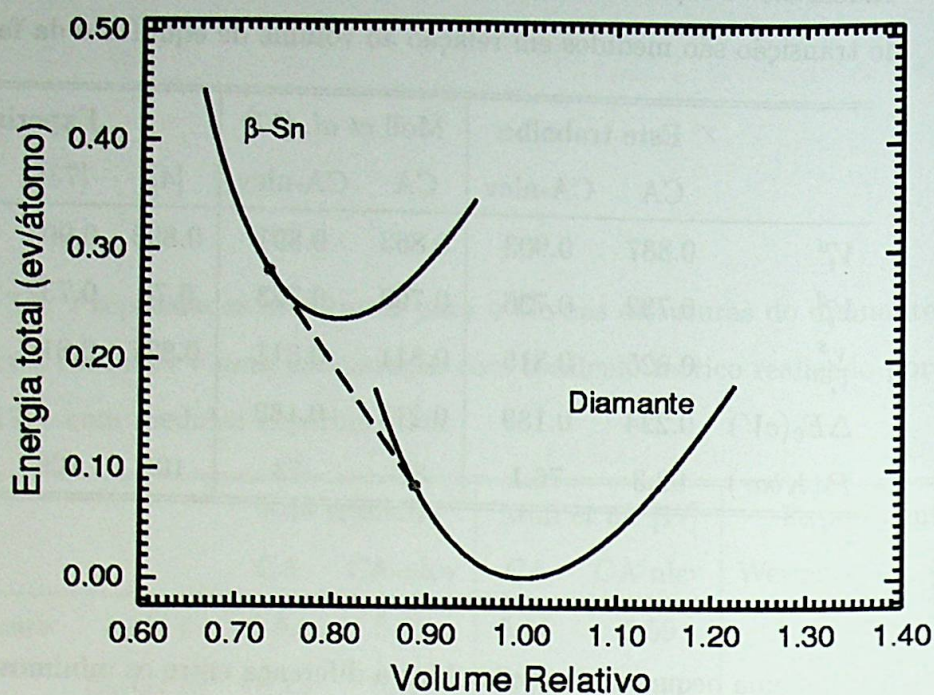


Figura 3.9: Curvas de energia total em função do volume relativo ao volume de equilíbrio da fase diamante do Ge, sem a inclusão da correção não-linear de caroço. A energia zero de referência foi tomada como sendo a energia para a estrutura de equilíbrio da fase Diamante

[26]. Quando incluímos a correção não linear de caroço obtivemos para os volumes de transição $20.14 \text{ \AA}^3/\text{átomo}$ para a estrutura do diamante e $16.42 \text{ \AA}^3/\text{átomo}$ para a estrutura β -Sn, o que proporciona uma redução do volume de 18.5%. Este resultado está em acordo com o resultado obtido por Moll *et al.* onde eles obtém uma contração no volume de 18.8%. Ambos os resultados concordam bem com o resultado experimental de 18.5% obtido por Werner *et al.* [29].

As equações de estado para as estruturas do diamante e β -Sn ajustadas, via equação de Murnaghan, aos pontos calculados *ab initio*, sem incorporação de nlcv e com a incorporação da nlcv são apresentadas nas Figuras 3.9 e 3.10, respectiva-

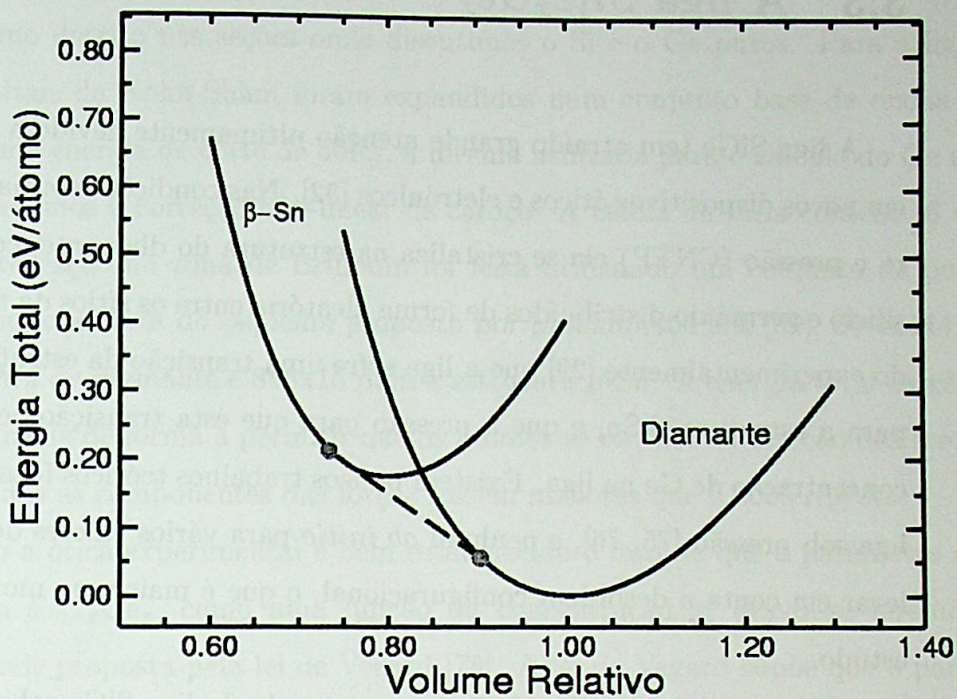


Figura 3.10: Curvas de energia total em função do volume relativo ao volume de equilíbrio da fase diamante para o germânio, com a inclusão da correção não linear de caroço. Os pontos cinzas representam os volumes de transição e a energia zero de referência corresponde à energia do ponto de mínimo para a estrutura do diamante.

mente. Nestes gráficos as linhas tracejadas representam as tangentes comuns, e os pontos cinzas indicam os volumes de transição. Destas equações de estado podemos claramente verificar o efeito da correção não-linear de caroço. Como as propriedades estruturais mudam relativamente pouco, o efeito principal desta correção foi diminuir a diferença entre os mínimos de energia para as duas fases. Este decréscimo na diferença de energia entre as duas fases altera a inclinação da reta tangente, o que muda a pressão calculada.

3.3 A liga $Si_{1-x}Ge_x$

A liga SiGe tem atraído grande atenção ultimamente devido a sua importância em novos dispositivos óticos e eletrônicos [32]. Nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP) ela se cristaliza na estrutura do diamante, com os átomos de silício e germânio distribuídos de forma aleatória entre os sítios da rede. Foi mostrado experimentalmente [29] que a liga sofre uma transição da estrutura do diamante para a estrutura β -Sn, e que a pressão para que esta transição ocorra depende da concentração de Ge na liga. Existem poucos trabalhos teóricos focados no estudo da liga sob pressão [75, 76], e nenhum *ab initio* para vários valores de x , ou que tente levar em conta a desordem configuracional, o que é mais uma motivação para este estudo.

Uma das grandes dificuldades para o estudo da liga SiGe sobre pressão, já que estamos tentando desenvolver uma estratégia para este tipo de estudo, é o próprio processo de gerar a liga, já que o fato dela ser aleatória implica numa vasta possibilidade de distribuição destes átomos na liga. A célula que utilizamos para simular a liga, nas estruturas diamante e β -Sn, contém 16 átomos. O tamanho da célula foi limitado em razão do custo computacional, pois como necessitamos de grandes energias de corte e, as fases metálicas requerem um denso conjunto de pontos- \vec{k} , uma super-célula maior inviabilizaria o trabalho. Numa liga de 16 átomos, por exemplo, onde temos 50% de Si e 50% de Ge, temos, a princípio, 12870 maneiras diferentes de distribuir estes átomos na liga (sendo que nem todas são inequivalentes por simetria). O método adotado para gerar a distribuição aleatória dos átomos na liga foi o *SQS*, descrito na seção 2.5.1. Este método já foi utilizado, em recentes trabalhos sobre o estudo de defeitos na liga SiGe, se mostrando bastante eficiente como pode ser verificado em [77]. Em nosso trabalho o mesmo procedimento descrito para a estrutura do diamante foi aplicado à estrutura β -Sn.

O procedimento adotado para o estudo da liga SiGe sob pressão foi basicamente o mesmo decrito nas seções onde discutimos o Si e o Ge puros. Para a liga SiGe os orbitais de Kohn-Sham foram expandidos num conjunto base de ondas planas com uma energia de corte de 50Ry, a mesma utilizada para o cálculo do Ge quando consideramos a correção não-linear de caroço. A célula unitária contém 16 átomos e a integração na zona de Brillouin foi feita utilizando um conjunto de pontos- \vec{k} , construído através do esquema proposto por Monkhorst-Pack [52], de 4x4x4 para a estrutura do diamante e 8x8x16 para a estrutura β -Sn. A energia total da célula foi minimizada de forma a permitir que os átomos se movam na direção das forças, até que todas as componentes das forças fossem menores que $0.0005 Ry/a_0$.

Sob a ótica experimental é bem estabelecido o fato de que o parâmetro de rede da liga $Si_{1-x}Ge_x$, como uma função da concentração x , desvia-se levemente da lineariade proposta pela lei de Vegard [78]. A lei de Vegard supõe que o parâmetro de rede da liga SiGe pode ser determinados por uma interpolação linear, uma vez conhecidos os parâmetros de rede do Ge e do Si. Para determinar esta não lineariade calculamos o parâmetro de rede para cada concentração, ao invés de supormos a lei de Vegard.

O procedimento adotado foi o seguinte: para uma dada concentração perfizemos os cálculos de energia total para vários volumes, aproximadamente $\pm 15\%$ do volume de equilíbrio experimental. Em seguida fizemos um ajuste pela equação de estado de Murnaghan, o que fornece o parâmetro de rede de equilíbrio $a_0^{eq}(x)$ para cada concentração. O desvio da linearidade é dado por:

$$\Delta a_0(x) = [xa_0^{Ge} + (1-x)a_x^{Si}] - a_0^{eq}(x)$$

onde a_0^{Ge} e a_0^{Si} são os parâmetros de rede para o Ge e o Si "bulk", respectivamente. A comparação dos nossos resultados com os resultados experimentais pode ser observada na Figura 3.11. Podemos verificar que a concordância é bastante razoável o que evidendia a qualidade do SQS para simular as propriedades estruturais de

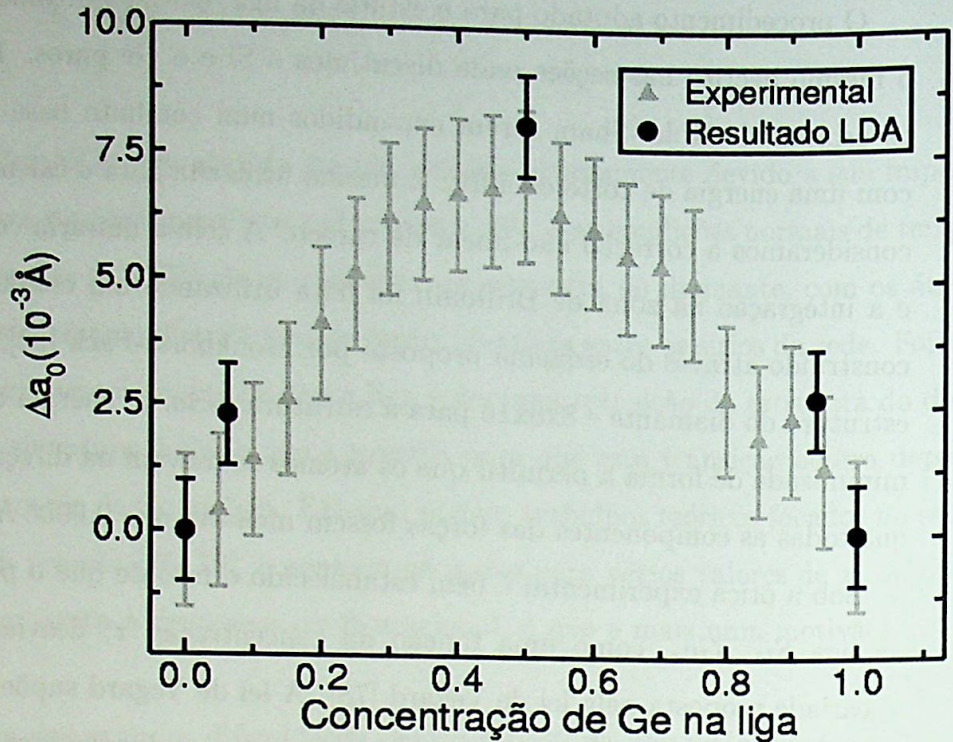


Figura 3.11: Desvio da linearidade para o parâmetro de rede. A curva, com barras de erro cujo os pontos são representados por Δ , representa o resultado experimental obtido por Dismukes *et al.* [78]. Os pontos escuros, com barras de erro, são os valores obtidos pelos nossos cálculos.

equilíbrio.

Uma das medidas experimentais para a liga SiGe foi realizada por Werner *et al.* [29], via difração de raios-x. Neste artigo eles mediram os volumes de transição, para as fases do diamante e β -Sn, bem como as pressões de transição para o Si e o Ge puros. Além disso, para a liga SiGe, eles apresentaram o comportamento da pressão de transição em função da concentração de Ge na liga, bem como o comportamento dos volumes de transição para as fases diamante e β -Sn. Na Figura 3.12 apresentamos o resultado experimental obtido por Werner *et al.* para a variação da pressão de transição em função da concentração da liga.

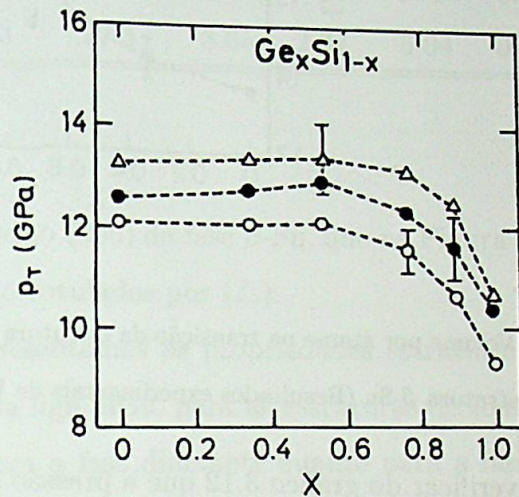


Figura 3.12: A pressão de transição na liga SiGe como função da concentração de Ge (x). \circ : é a maior pressão onde apenas reflexões da fase diamante aparecem; \bullet : é a menor pressão em que as reflexões da fase β -Sn aparecem; Δ é a pressão na qual a intensidade da reflexão (111) da fase do diamante é igual à reflexão (200) da fase β -Sn (resultados experimentais de Werner *et al.* [29]).

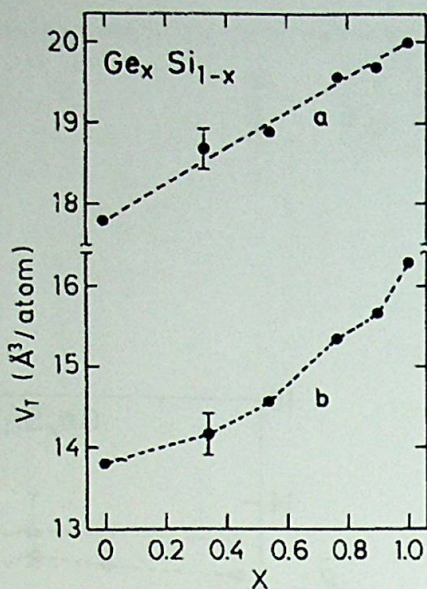


Figura 3.13: Volume por átomo na transição da estrutura diamante para β -Sn; a) Estrutura do diamante; b) Estrutura β -Sn (Resultados experimentais de Werner *et al.* [29])

Podemos verificar do gráfico 3.12 que a pressão de transição apresenta um comportamento constante até aproximadamente uma concentração de 50% de Ge, em seguida ela começa a decair até atingir a pressão de transição do Ge puro. O comportamento experimental dos volumes de transição em função da concentração de Ge na liga pode ser observado da Figura 3.13. Podemos verificar um comportamento linear para a variação do volume de transição em função da concentração de Ge, na estrutura do diamante (V_T^{CD}). Para a fase β -Sn, entretanto, o comportamento do volume de transição, $V_T^{\beta-Sn}$, desvia levemente da linearidade.

Outra questão que vale a pena mencionar e que é destacada pelos experimentais, é o fato de que neste tipo de experimento as fases diamante e β -Sn podem coexistir por um intervalo de $\sim 1 \text{ GPa}$, sendo, portanto, necessário definir critérios para a pressão de transição. Segundo o critério que eles utilizaram, a pressão de transição era atingida quando a intensidade da reflexão (111) da fase do diamante tivesse a mesma

Tabela 3.6: Propriedades estruturais para diferentes concentrações da liga SiGe, para as estruturas do diamante e β -Sn.

	diamante			β -Sn				
	$a_D(\text{\AA})$	$B_0(\text{GPa})$	B'_0	$c(\text{\AA})$	$a_\beta(\text{\AA})$	$\frac{c}{a_\beta}$	$B_0(\text{GPa})$	B'_0
$Si_{93.75}Ge_{6.25}$	5.4027	94.58	4.08	2.63	4.77	0.551	110.5	4.35
$Si_{50}Ge_{50}$	5.5028	88.5	3.93	2.703	4.908	0.551	99.4	3.27
$Si_{6.25}Ge_{93.75}$	5.6123	77.3	3.65	2.77	5.04	0.551	86.25	4.02

intensidade que a reflexão (200) da fase β -Sn, que na Figura 3.12 é representado pela curva cujos pontos são rotulados por (Δ).

Na Tabela 3.6 apresentamos as propriedades estruturais calculadas para diferentes concentrações da liga SiGe, para as estruturas do diamante e β -Sn. Podemos verificar que tanto para a fase diamante quanto para a fase β -Sn, à medida que a concentração de Ge aumenta o parâmetro de rede aumenta, da mesma forma que o módulo de elasticidade volumétrico diminui com o aumento da concentração de Ge. Também podemos observar que o módulo de elasticidade volumétrico aumenta da fase diamante para a fase β -Sn. Isto implica que o módulo de compressibilidade diminui, ou seja, é mais difícil comprimir esta fase, evidenciando o fato de estarmos numa fase de mais alta pressão.

Outro aspecto que merece ser destacado é que para a fase β -Sn a razão c/a_β na transição é constante e independe da concentração de Ge na liga. Este resultado concorda plenamente com medida de experimental de Werner *et al.* [29], onde eles obtém 0.55 para a razão c/a_β também independente da concentração de Ge na liga. Uma comparação do nosso resultado LDA com o resultado experimental é apresentada na Figura 3.14

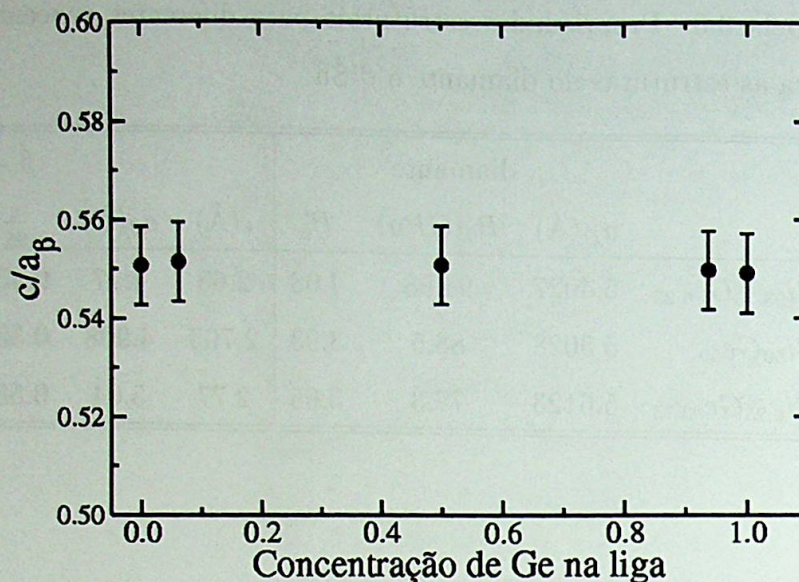


Figura 3.14: Comportamento da razão c/a_β , para o volume de transição, em função da concentração de Ge na liga.

As curvas de energia total em função do volume, para algumas das diferentes concentrações de Ge $x = (6.25\%, 93.75\%)$, são apresentadas nas Figuras 3.15 e 3.16, onde os pontos claros representam os volumes de transição e as linhas tracejadas representam as tangentes comuns entre as curvas das duas estruturas.

As propriedades da transição são apresentadas na Tabela 3.7. Desta podemos verificar que a pressão de transição bem como a diferença entre os mínimos de energia permanecem constantes até a concentração de 50% de Ge na liga e depois há um pequeno decréscimo até que a pressão de transição do Ge puro é atingida, o que pode ser melhor verificado na Figura 3.17.

Na Tabela 3.8 apresentamos uma relação entre os volumes de transição para as duas fases com a redução percentual no volume provocada pela transição de fase. Podemos verificar que à medida que a concentração de Ge aumenta a redução percentual no volume diminui.

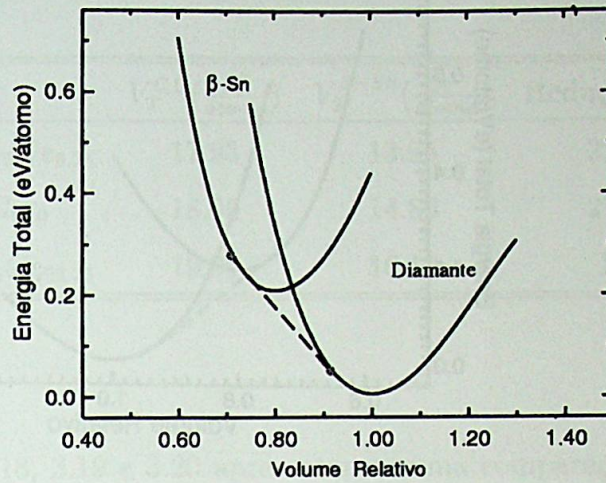


Figura 3.15: Curvas de energia total em função do volume relativo ao volume de equilíbrio da fase diamante, para a transição diamante \rightarrow β -Sn e construção da tangente comum (linha tracejada) para a liga $Si_{93.75}Ge_{6.25}$. O zero de energia foi tomado como sendo a energia total para o ponto de equilíbrio da estrutura do diamante nesta concentração.

Tabela 3.7: Propriedades da transição diamante \rightarrow β -Sn para diferentes concentrações da liga SiGe. Os volumes de transição são medidos em relação ao volume de equilíbrio da fase do diamante para cada concentração.

	$V_T(CD)$	$V_T(\beta - Sn)$	$\frac{V_T(\beta - Sn)}{V_T(CD)}$	$P_T(Kbar)$	$\Delta E(eV)$
$Si_{93.75}Ge_{6.25}$	0.911	0.709	0.778	78.5	0.215
$Si_{50}Ge_{50}$	0.908	0.714	0.786	78.2	0.214
$Si_{6.25}Ge_{93.75}$	0.906	0.734	0.810	76.5	0.190

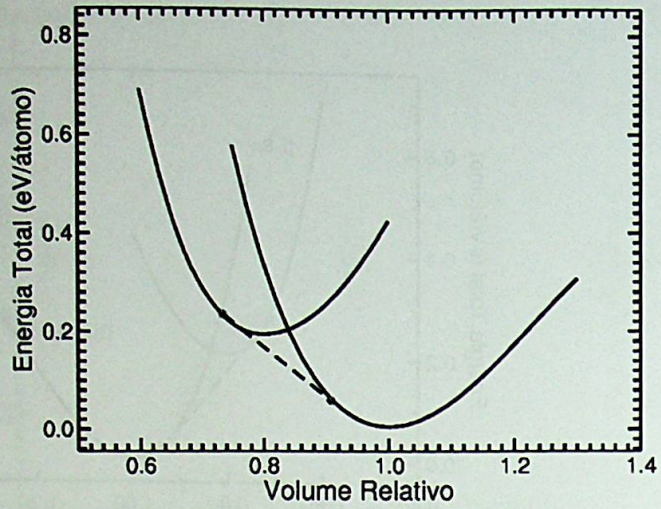


Figura 3.16: Curvas de energia total em função do volume relativo ao volume de equilíbrio da fase diamante, para a transição diamante \rightarrow β -Sn e construção da tangente comum para a liga $Si_{6.25}Ge_{93.75}$. A energia zero de referência foi tomada como sendo a energia para o volume de equilíbrio da fase diamante nesta concentração.

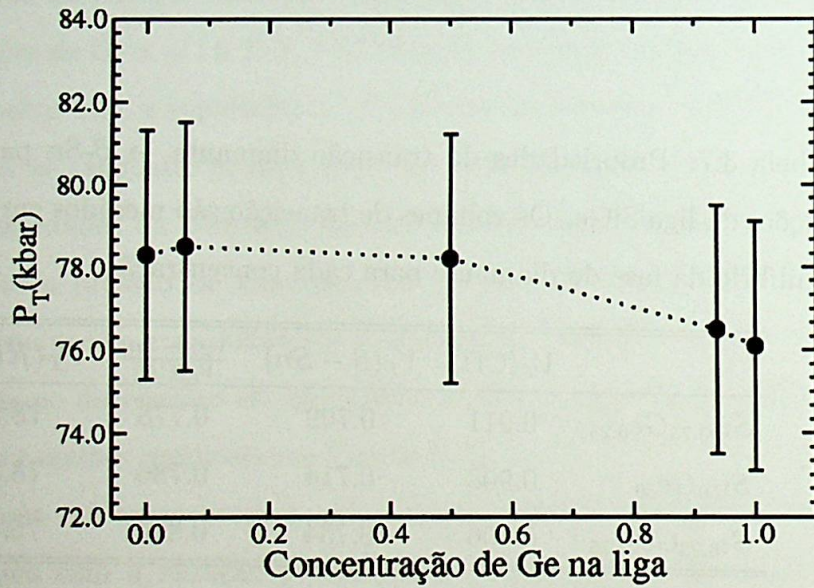


Figura 3.17: Pressão de transição teórica LDA em função da concentração de Ge na liga.

Tabela 3.8: Volumes da transição diamante \rightarrow β -Sn para diferentes concentrações da liga.

	$V_T^{CD}(\frac{A^3}{\text{átomo}})$	$V_T^{\beta-Sn}(\frac{A^3}{\text{átomo}})$	Redução (%)
$Si_{93.75}Ge_{6.25}$	17.93	13.95	22.2
$Si_{50}Ge_{50}$	18.90	14.86	21.4
$Si_{6.25}Ge_{93.75}$	19.99	16.19	19

Nas Figuras 3.18, 3.19 e 3.20 apresentamos uma comparação dos nossos resultados com os resultados experimentais obtidos por Werner *et al.* [29] para o comportamento dos volumes de transição para as fases diamante e β -Sn e da pressão de transição em função da concentração de Ge na liga. Da figura 3.18, que apresenta o comportamento do volume de transição para a estrutura do diamante em função da concentração de Ge na liga podemos verificar claramente que nosso resultado concorda bem com o resultado experimental tanto do ponto de vista qualitativo, uma vez que a curva experimental constata um comportamento linear do volume de transição em função da concentração de Ge na liga, que é bem descrito pelos nossos cálculos LDA, quanto quantitativo visto que os volumes de transição que obtivemos, apresentados na Tabela 3.8, estão também em acordo com esta medida.

Na Figura 3.19, podemos verificar um comportamento não linear para o volume de transição na fase β -Sn, em função da concentração de Ge na liga. Este comportamento é capturado pelos nossos cálculos LDA, como pode ser visto da Figura, embora os valores numéricos para os volumes de transição não estejam em plena concordância e a não linearidade da curva seja subestimada. Alguns fatores podem ser explorados para tentar justificar esta discrepância entre o resultado LDA e o medido experimentalmente: o primeiro fator provavelmente deve estar relacionado com

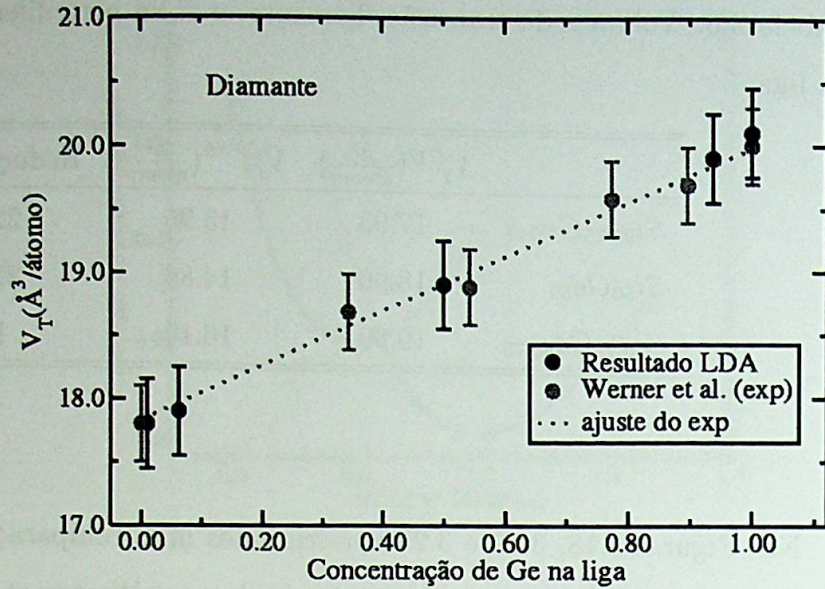


Figura 3.18: Comparação do resultado teórico LDA com o resultado experimental de Werner *et al.* [29] para o Volume de transição da fase diamante em função da concentração de Ge.

a forma utilizada para gerar a liga, visto que os resultados calculados para o Si e o Ge puros são concordantes com o experimento, como pode ser visto da Figura 3.20. A célula utilizada, com 16 átomos, talvez seja pequena demais, e conseqüentemente a configuração encontrada pelo SQS não seja suficiente para simular esta fase. Outro ponto possível talvez esteja relacionado ao módulo de elasticidade volumétrico, pois como ele está diretamente relacionado com a concavidade da curva, dependendo do erro que estivermos cometendo isto pode alterar a posição dos volumes de transição para esta fase. Pelo menos dois outros aspectos ainda podem comprometer nossa descrição, os quais estão relacionados com o posicionamento das curvas de energia total tanto ao longo do eixo da energia quanto do volume: dependendo do posicionamento das curvas o volume de transição muda por que a reta tangente encontrada será outra.

Por último, na Figura 3.20, comparamos o resultado LDA obtido para a pressão

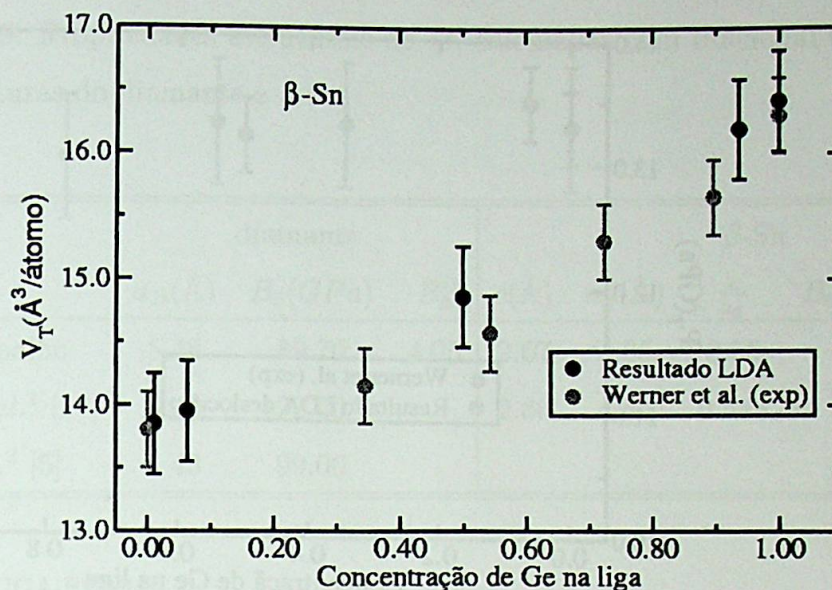


Figura 3.19: Comparação do resultado teórico LDA com o resultado experimental de Werner *et al.* [29] para o Volume de transição da fase β -Sn em função da concentração de Ge.

de transição com o resultado experimental. Para compararmos o resultado LDA com o resultado experimental fizemos um deslocamento constante, de forma que a pressão de transição calculada para o Si fosse idêntica a medida experimental. Verificamos que a descrição LDA para o comportamento da pressão de transição, em função da concentração de Ge na liga, é questionável, pois enquanto na medida experimental a pressão de transição apresenta um comportamento quase constante até uma dada pressão e depois decresce até a pressão de transição do Ge puro, em nosso cálculo ela é praticamente constante para qualquer concentração de Ge na liga. A explicação para tal discrepância reside no fato de que enquanto no resultado experimental a diferença na pressão de transição do Si puro para o Ge puro é de 2.6 GPa , em nossos cálculos a diferença foi de 0.22 GPa ou seja, embora a queda exista, como vimos na Figura 3.17, ela é praticamente invisível na escala experimental.

O principal fator que faz com que a LDA não forneça a pressão de transição

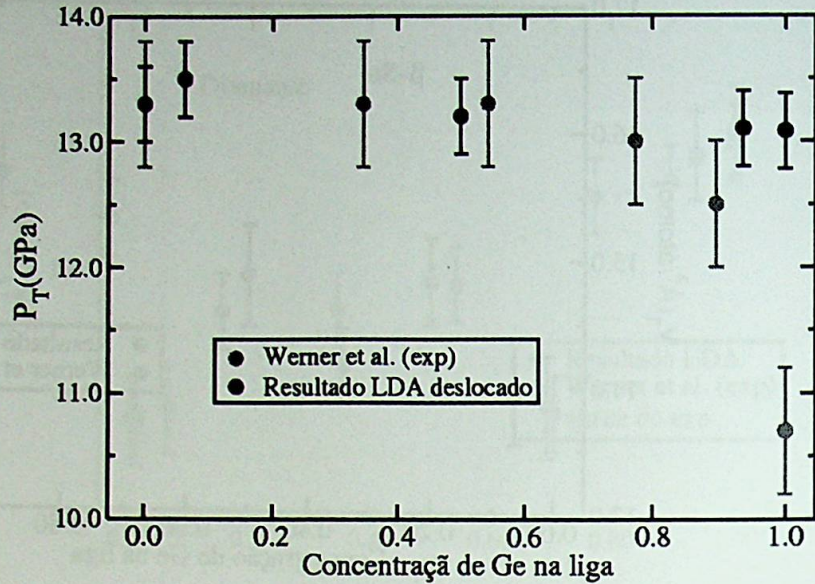


Figura 3.20: Pressão de transição teórica LDA e pressão de transição experimental, Werner *et al.* [29], em função da concentração de Ge na liga.

correta, é que a diferença de energia total, ΔE , entre as fases de alta e baixa pressão é subestimada [17]. Como subestimamos a pressão de transição para o Si e para o Ge, isto acarretou que a diferença de pressão entre o Si e o Ge também fosse subestimada. Mais uma vez, uma tentativa teórica para tentar corrigir este comportamento seria a realização de cálculos GGA, visto que eles descrevem de forma melhor a diferença de energia total entre as fases e, conseqüentemente, a pressão de transição.

3.4 Cálculos envolvendo funcional GGA

Como já foi mencionado anteriormente, a tentativa natural em DFT para se tentar melhorar os resultados encontrados com a aproximação LDA é perfazer cálculos GGA. Embora não haja garantia de uma melhora sistemática para as diferentes propriedades de um dado sistema, os resultados encontrados na literatura para o

Tabela 3.9: Propriedades estruturais do Si, calculadas com funcional GGA-PW91, nas estruturas do diamante e β -Sn.

	diamante			β -Sn				
	$a_D(\text{\AA})$	$B_0(\text{GPa})$	B'_0	$c(\text{\AA})$	$a_\beta(\text{\AA})$	$\frac{c}{a_\beta}$	$B_0(\text{GPa})$	B'_0
Este trabalho	5.48	89.70	4.05	2.67	4.85	0.55	1.01	3.86
Moll <i>et al.</i> ¹ [17]	5.45	92.00		2.66	4.85	0.548	1.04	
Hu <i>et al.</i> ² [5]	5.43	99.00						

¹ cálculo GGA-PW91.

² resultado experimental.

cálculo de pressão de transição de fase utilizando funcionais GGA estão em melhor acordo com o experimento que cálculos LDA [17]. Dentre as diversas propostas de funcionais GGA existentes na literatura, utilizamos o funcional proposto por Perdew-Wang (PW91) [79]. Este funcional, em [17], se mostrou bastante eficiente para o cálculo da pressão de transição.

Outro aspecto que deve ser mencionado é que os cálculos da pressão de transição utilizando o funcional GGA, foram realizados com a razão c/a_β mantida fixa em 0.55. Devido a pouca variação no valor de c/a_β , repetimos o cálculo da pressão de transição (LDA) para o Si puro com $c/a_\beta = 0.55$, quando comparado com o cálculo sem essa restrição feito na seção 3.1, apresentou um erro na pressão menor que 0.3 GPa , que é o erro estimado devido as incertezas de nossas aproximações

As Tabelas 3.9 e 3.10 apresentam os resultados obtidos para as propriedades estruturais e da transição diamante \rightarrow β -Sn para o Si puro, respectivamente. Da Tabela 3.9 podemos verificar que nosso resultado para o parâmetro de rede

Tabela 3.10: Propriedades da transição diamante $\rightarrow \beta$ -Sn para o Si, calculadas com o funcional GGA-PW91. Os volumes de transição são medidos em relação ao volume de equilíbrio da fase diamante.

	Ref	$V_T(\text{CD})$	$V_T(\beta - \text{Sn})$	$\frac{V_T(\beta - \text{Sn})}{V_T(\text{CD})}$	$P_T(\text{Kbar})$	$\Delta E(\text{eV})$
Este trabalho		0.915	0.712	0.778	125	0.338
Moll <i>et al.</i> ¹	[17]	0.909	0.700	0.770	122	0.341
Jamieson ²	[3]	0.918	0.710	0.773	125	
Hu <i>et al.</i> ²	[5]	0.911	0.706	0.775	113	

¹ cálculo GGA-PW91.

² resultado experimental.

de equilíbrio de 5.48 Å apresenta uma diferença de 0.55 % com o resultado teórico GGA-PW91 realizado por Moll *et al.* [17] bem como uma diferença de 0.92 % com o resultado experimental de Hu *et al.* [5]. Para o módulo de elasticidade volumétrico da fase diamante nosso resultado apresenta um erro de 2.5 % com o cálculo de Moll *et al.* e uma diferença de 9.4 % com a medida experimental. Já para fase β -Sn nosso resultado para as constantes de rede de equilíbrio bem como para o módulo de elasticidade volumétrico se encontram em bom acordo com o cálculo realizado por Moll *et al.* [17]. Em particular, os resultados obtidos com o funcional GGA para fase do diamante apresentam erros pecentuais, quando comparado com a medida experimental [5], maiores que os resultados obtidos com a aproximação da densidade local (LDA), como pode ser visto na seção 3.1. Portanto, como já havíamos mencionado, nem todas as propriedades são melhor descritas através da aproximação GGA.

Da Tabela 3.10 podemos verificar um aumento considerável na pressão de transição, pois enquanto na aproximação da densidade local a pressão de transição cal-

Tabela 3.11: Propriedades estruturais do Ge, calculadas com funcional GGA-PW91, nas estruturas do diamante e β -Sn.

	diamante			β -Sn				
	$a_D(\text{\AA})$	$B_0(\text{GPa})$	B'_0	$c(\text{\AA})$	$a_\beta(\text{\AA})$	$\frac{c}{a_\beta}$	$B_0(\text{GPa})$	B'_0
Este trabalho	5.78	62.9	4.13	2.86	5.200	0.55	68.1	3.84
Moll ¹ <i>et al.</i> [17]	5.73	64.00		2.85			70.00	
Hu <i>et al.</i> ² [5]	5.65	77.00						

¹ cálculo GGA-PW91

² resultado experimental

culada para o Si era de 78.3 kbar, com o funcional GGA-PW91 obtivemos uma pressão de transição de 125 kbar. Esta pressão de transição, de 125 kbar, está em bom acordo com medidas experimentais [?, 5]. A melhora na descrição da pressão de transição pode ser explicada pelo aumento na diferença entre os mínimos de energia das duas curvas. Na LDA esta diferença era de 0.215 eV e com GGA esta diferença aumentou para 0.338 eV. Este aumento percentual foi de aproximadamente 57% o que evidencia a forte dependência do posicionamento relativo das duas curvas, no que diz respeito ao eixo da energia, com o funcional escolhido.

Os resultados obtidos para o Ge estão apresentados na tabela 3.11 e 3.12. O cálculo teórico realizado por Moll *et al.* [17] para o Ge também utilizou funcional GGA (PW91). Da Tabela 3.11, o parâmetro de rede de equilíbrio da fase diamante apresenta um erro de 0.87% com relação ao resultado teórico obtido por Moll *et al.* [17] e um erro de 2.3% com relação ao resultado experimental medido por Hu *et al.* [5]. Para o módulo de elasticidade volumétrico nosso resultado apresenta diferenças

Tabela 3.12: Propriedades da transição diamante $\rightarrow \beta$ -Sn para o Ge, calculadas com o funcional GGA-PW91. Os volumes de transição são medidos em relação ao volume de equilíbrio da fase diamante.

	Ref	$V_T(\text{CD})$	$V_T(\beta - \text{Sn})$	$\frac{V_T(\beta - \text{Sn})}{V_T(\text{CD})}$	$P_T(\text{Kbar})$	$\Delta E(\text{eV})$
Este trabalho		0.923	0.745	0.807	102.0	0.240
Moll <i>et al.</i> ¹	[17]	0.921	0.752	0.8165	98	0.251
Jamieson ²	[3]	0.918	0.710	0.773	125	
Hu <i>et al.</i> ²	[5]	0.911	0.706	0.775	113	

¹ cálculo GGA-PW91

² resultado experimental

de 1.71 % e 18.3 % com relação ao cálculo teórico GGA realizado por Moll *et al.* [17] e com a medida experimental realizada por Hu *et al.* [5], respectivamente. Para fase β -Sn nossos resultados concordam bem com o outro cálculo teórico GGA realizado por Moll *et al.* [17].

Como pode ser visto na Tabela 3.12 a pressão de transição calculada para o Ge com o funcional GGA-PW91 foi de 102.0 kbar e a diferença de energia entre os mínimos das duas curvas foi de 0.240 eV, enquanto com o cálculo LDA a diferença de energia era de 0.189. O que representa um aumento percentual de 26.9% e conseqüentemente proporciona o aumento na pressão de transição.

Da figura 3.21 podemos verificar a diferença entre o resultado LDA anteriormente obtido e o resultado GGA. Nosso resultado GGA se encontra em bom acordo com os resultados experimentais, tanto do ponto de vista do valor absoluto das pressões de transição, bem como no valor relativo entre as pressões do Si e do Ge. Enquanto com LDA obtinhamos uma diferença entre a pressão de transição do Si e do

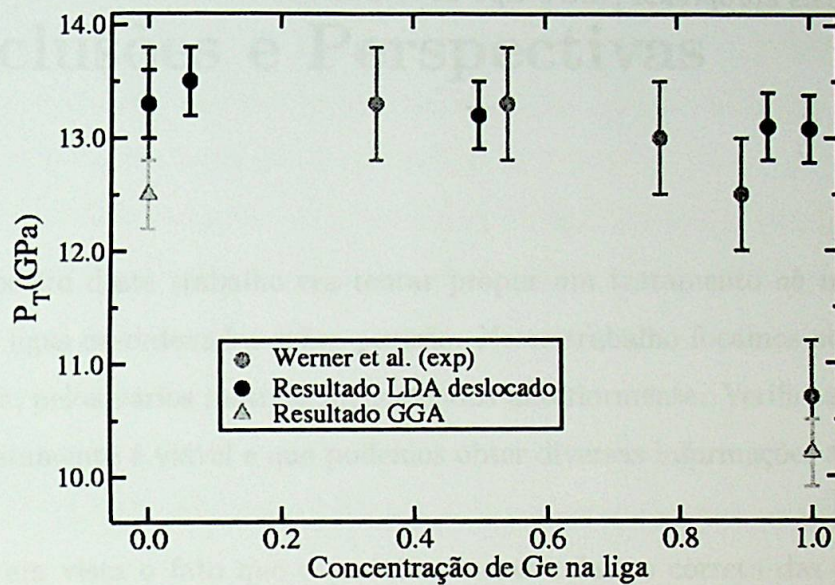
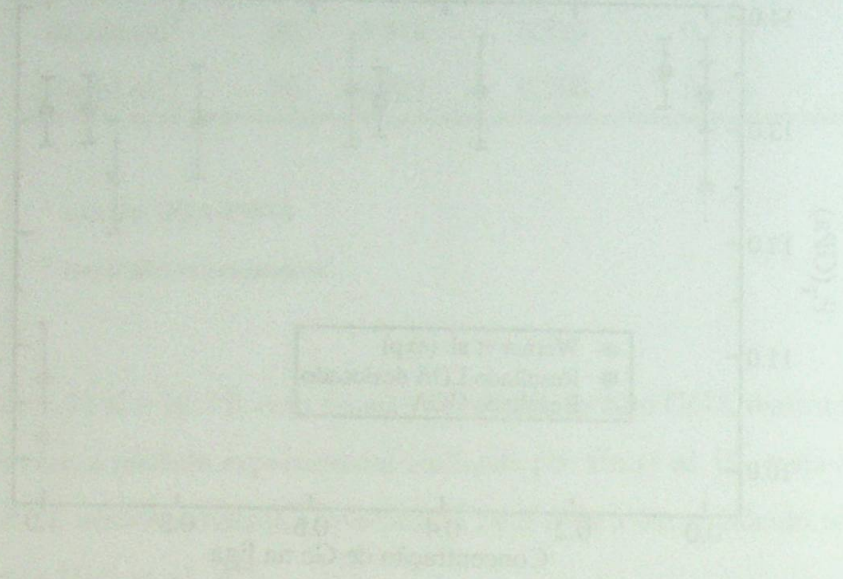


Figura 3.21: Pressão de transição teórica LDA, GGA, e pressão de transição experimental, (Werner *et al.* [29]), em função da concentração de Ge na liga. O resultado LDA foi deslocado para coincidir com o valor experimental para o Si puro.

Ge de 0.22 GPa , com a aproximação GGA a diferença encontrada foi de 2.3 GPa , que concorda com o resultado experimental onde a diferença entre as pressões é de 2.6 GPa . Enquanto no cálculo LDA o comportamento da pressão de transição em função da concentração de Ge parecia constante na escala experimental, com GGA acreditamos que se possa verificar o comportamento não-linear da pressão de transição em função da concentração de Ge na liga, indicando que esta aproximação é mais apropriada para o tipo de estudos discutidos neste trabalho.



Capítulo 4

Conclusões e Perspectivas

O propósito deste trabalho era tentar propor um tratamento *ab initio* para o cálculo de ligas desordenadas sobre pressão. Neste trabalho focamos nossa atenção a liga SiGe, pelos vários motivos mencionados anteriormente. Verificamos que este tipo de tratamento é viável e que podemos obter diversas informações a respeito da transição.

Tendo em vista o fato que o posicionamento relativo correto das equações de estado para cada fase é fundamental para o cálculo correto da pressão de transição, o primeiro aspecto importante verificado foi que uma descrição precisa das propriedades estruturais se faz necessário. Para tal o pseudopotencial a ser utilizado deve ser bastante transferível. Para o Ge, em particular, a inclusão da correção não-linear de caroço foi indispensável, visto que sem esta correção a pressão de transição calculada para o Ge era maior que a obtida para o Si, contrariando as medidas experimentais. A escolha para o funcional de troca-correlação também deve ser criteriosa pois, embora a aproximação da densidade local (LDA) tenha sido largamente utilizada nas últimas décadas para estudos de transições de fase sob pressão em diferentes materiais, ela se mostrou bastante questionável neste trabalho. Embora LDA forneça

resultados excelentes para as propriedades estruturais bem como para os volumes de transição, uma vez que verificamos que o comportamento do volume de transição para a fase diamante em função da concentração de Ge é perfeitamente descrito em nossos cálculos. O comportamento dos volumes de transição para a fase β -Sn foi razoavelmente bem descrito, uma vez que o comportamento não-linear desta curva em função da concentração de Ge foi capturado. A pressão de transição é subestimada, entre outros fatores, porque a diferença de energia total entre as duas fases também é subestimada em LDA. Em virtude disto não conseguimos descrever de forma correta o comportamento da pressão de transição em função da concentração de Ge na liga apesar do razoável acordo qualitativo para a queda da pressão de transição à partir de 50% de Ge. A tentativa natural de se tentar melhorar os resultados calculados para a pressão de transição é perfazer cálculos utilizando GGA. Mas vale a pena ressaltar que com os funcionais GGA algumas propriedades estruturais têm sua descrição piorada, como pode ser visto na seção 3.4. E do ponto de vista computacional o cálculo com GGA é um pouco mais dispendioso. As pressões de transições calculadas para o Si e o Ge puros, com o funcional GGA PW91 se encontram em bom acordo com o resultado experimental, uma vez que a diferença de energia entre os mínimos das duas curvas deixa de ser subestimada.

Um passo seguinte para este trabalho seria utilizar um dos vários funcionais GGA existentes e tentar verificar esta possível melhora na descrição da pressão de transição P_T para as diferentes concentrações da liga. Outro passo, de certa forma já iniciado, seria estudar a segunda transição β -Sn \rightarrow *Imma*, que também existe para a liga e não têm nenhum cálculo teórico realizado. Esta transição é interessante pelo seguinte: para o Si a transição para a fase *Imma* ocorre por volta de 13 *GPa*, e para o Ge em torno de 75 *GPa*, ambos resultados experimentais. Esta diferença nas pressões de transição é explicada pela existência de estados de caroço *d* no Ge e

que não existem no Si. Com relação à liga surgem as seguintes questões: Para que concentração de Ge na liga os estados de caroço são preponderantes e contribuem para uma elevação da pressão para esta transição? E qual seria a forma da curva da pressão de transição em função da concentração de Ge?

Outra possibilidade: se analisarmos o diagrama de fases do Si e do Ge sob pressão vemos, por exemplo, que a 75 GPa o Ge se encontra na fase *Imma* e o Si estaria quase realizando uma transição para a fase *FCC*, ou seja eles preferem estar em estruturas diferentes nesta pressão comum. Isto levantaria a possibilidade de possíveis ordenamentos entre os Si e os Ge, talvez formando "clusters" na liga o que poderia levar a estudos também bastante interessantes. Finalmente, mais uma possibilidade seria um estudo para tentar encontrar uma fase supercondutora para a liga, visto que tanto o Si quanto o Ge sob pressão possuem esta fase.

Bibliografia

- [1] S. H. Wei, L. G. Ferreira, J. E. Bernard e A. Zunger, *Phys. Rev. B* **42**, 9622 (1990).
- [2] H. B. Callen, *Termodinamics and introduction to thermostatistics*, Wiley, 1985
- [3] J. C. Jamieson, *Science* **139**, 762 (1963).
- [4] H. Olijnyk, S. K. Sikka e W. B. Holzapfel, *Phys. Lett.* **103A**, 137 (1984).
- [5] J. Z. Hu e I. L. Spain, *Solid State Commun.* **51**, 263 (1984).
- [6] J. Z. Hu, L. D. Merkle, C. S. Menoni e I. L. Spain, *Phys. Rev. B* **34**, 4679 (1986).
- [7] M. I. McMahon e R. J. Nelmes, *Phys. Rev. B* **47**, 8337 (1993).
- [8] M. I. McMahon, R. J. Nelmes, N. G. Wright e D. R. Allan, *Phys. Rev. B* **50**, 739 (1994).
- [9] M. T. Yin e M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1004 (1980).
- [10] K. J. Chang e M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **30**, 5376 (1984).
- [11] R. J. Needs e R. M. Martin, *Phys. Rev. B* **30**, 5390 (1984).
- [12] K. J. Chang e M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **31**, 7819 (1985).

- [13] K. J. Chang, M. M. Dacorogna, M. L. Cohen, J. M. Mignot, G. Chouteau e G. Martinez, Phys. Rev. Lett. **54**, 2375 (1985).
- [14] D. Erskine, P. Y. Yu, K. J. Chang e M. L. Cohen, Phys. Rev. Lett, **57**, 2741 (1986).
- [15] S. P. Lewis e M. L. Cohen, Phys. Rev. B **48**, 16144 (1993).
- [16] R. J. Needs e A. Mujica, Phys. Rev. B **51**, 9652 (1995).
- [17] N. Moll, M. Bockstedte, M. Fucks, E. Pehlke e M. Scheffler, Phys. Rev. B **52**, 2550 (1995).
- [18] M. Hanfland, U. Schwars, K. Syassen e K. Takemura, Phys. Rev. Lett **82**, 1197 (1999).
- [19] U. Schwars, K. Takemura, M. Hanfland e K. Syassen, Phys. Rev. Lett **81**, 2711 (1998).
- [20] S. J. Duclos, Y. K. Vohra e A. L. Ruoff, Phys. Rev. B **41**, 12021 (1990).
- [21] N. E. Christensen, D.L. Novikov e M. Methfessel, Solid State Commun. **110**, 615 (1999).
- [22] R. Ahuja, O. Eriksson e B. Johansson, Phys. Rev. B **60**, 14475 (1999).
- [23] S. J. Duclos, Y. K. Vohra e A. L. Ruoff, Phys. Rev. Lett. **58**, 775 (1987).
- [24] Y. K. Vohra, K. E. Brister, S. Desgreniers e A. L. Ruoff, Phys. Rev. Lett. **56**, 1944 (1986).
- [25] M. T. Yin e M. L. Cohen, Phys. Rev. B **26**, 5668 (1982).
- [26] K. J. Chang e M. L. Cohen, Phys. Rev B **34**, 8581 (1986).

- [27] R. J. Nelmes, H. Liu, S. A. Belmonte, J. S. Loveday, M. I. McMahon, D. R. Allan, D. Häusermann e M. Hanfland, *Phys. Rev B* **53**, R2907 (1196).
- [28] J. R. Ribeiro e M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **62**, 11388 (2000).
- [29] A. Werner, J. A. Sanjurjo e M. Cardona, *Solid State Commun.* **44**, 155 (1982).
- [30] E. Kasper, H. J. Herzog e H. Kibbel, *Appl. Phys.* **8**, 199 (1975).
- [31] R. Vrijen, E. Yablonovitch, K. Wang, H. W. Jiang, A. Balandin, V. Roychowdhury, T. Mor e D DiVicenzo, *Phys. Rev. A* **62**, 12306 (2000).
- [32] P. Douglas, *Phys. World* **27**, Fevereiro (2000).
- [33] M. Bockstedte, A. Kley, J. Neugebauer e M. Scheffler, *Comp. Phys. Commum.* **107**, 187 (1997).
- [34] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allen, T. A. Arias e J. D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045 (1990).
- [35] P. Hohenberg e W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [36] W. Kohn e L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [37] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **23**, 542 (1927).
- [38] E. Fermi, *Atti Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. Rend.* **6**, 602 (1927).
- [39] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **24**, 89 (1928).
- [40] E. P. Wigner, *Trans. Faraday Soc.* **34**, 678 (1938).
- [41] S. H. Vosko, L. Wilk e M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [42] J. P. Perdew e A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [43] D. M. Ceperley e B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).

- [44] D. C. Langreth e J. P. Perdew, Phys. Rev. B **221**, 5469 (1980).
- [45] D. C. Langreth e M. J. Mehl, Phys. Rev. B **28**, 1809 (1983).
- [46] J. P. Perdew e Y. Wang, Phys. Rev. B **33**, 8800 (1986).
- [47] J. P. Perdew, Phys. Rev. B **33**, 8822 (1986).
- [48] A. D. Becke, Phys. Rev. A **38**, 3098 (1988).
- [49] N. W. Ashcroft e N. D. Mermin, Solid State Physics, Harcourt College Publisher, Orlando (1976).
- [50] D. J. Chadi e M. L. Cohen, Phys. Rev. B **8**, 5747 (1973).
- [51] J. D. Joannopoulos e M. L. Cohen, J. Phys. C **6**, 1572 (1973).
- [52] H. J. Monkhorst e J. D. Pack, 1976, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [53] J. C. Phillips e L. Kleinman Phys. Rev. **116**, 287 (1959).
- [54] C. Herring, Phys. Rev. **57**, 1169 (1940).
- [55] D. R. Hamann, M. Schlüter e C. Chiang, Phys. Rev. Letters **43**, 1494 (1979).
- [56] G. B. Bachelet, D. R. Hamann e M. Schlüter, Phys. Rev. B **26**, 4199 (1982).
- [57] N. Troullier e J. L. Martins, Phys. Rev. B **43**, 993 (2001).
- [58] A. Zunger e M. L. Cohen, Phys. Rev. Lett. **41**, 53 (1978).
- [59] L. Kleinman e D. M. Bylander, Phys. Rev. Letters **48**, 1425 (1982).
- [60] S. G. Louie, S. Froyen e M. L. Cohen, Phys. Rev. B **26**, 1738 (1982).
- [61] J. Ihm, A. Zunger e M. L. Cohen, J. Phys. C **12**, 4409 (1979); **13**, 3095 (errata)(1980).

- [62] R. Car e M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. **55**, 2471 (1985).
- [63] M. C. Payne, J. D. Joannopoulos, D. C. Allan, M. P. Teter e D. H. Vanderbilt, Phys. Rev. Lett. **56**, 2656 (1986).
- [64] F. K. LeGoues, B. S. Meyerson e J. F. Morar, Phys. Rev. Lett. **66**, 2093 (1991).
- [65] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **30**, 244 (1944).
- [66] A. Garcia, C. Elsässer, J. Zhu, S. G. Louie e M. Cohen, Phys. Rev. B **46**, 9829 (1992); *ibid.* **47**, 4150 (1993).
- [67] G. Ortiz, Phys. Rev. B **45**, 11328 (1992).
- [68] M. T. Yin, in Proceedins of the 17th International Conference on the Physics of Semiconductors, San Francisco, 1984 (não publicada).
- [69] J. M. Besson, E. H. Mokhtari, J. Gonzales e G. Weill, Phys. Rev. Lett. **59**, 473 (1987).
- [70] C. H. Bates, F. Dacheille e R. Roy, Science **147**, 860 (1965).
- [71] A. Mujica e R. J. Needs, Phys. Rev. B **48**, 17010 (1993).
- [72] Y. M. Juan e E. Kaxiras, Phys. Rev. B **48**, 14944 (1993).
- [73] C. S. Mononi, J. Z. Hu, I. L. Spain, Phys. Rev. B **34**, 362 (1986).
- [74] K. Asaumi e S. Minomura, J. Phys. Soc. Jpn. **45**, 1061 (1978).
- [75] Cesar R. S. da Silva, P. Venezuela, Antônio J. R. da Silva e A. Fazzio, Solid State Commun. **120**, 396 (2001).
- [76] T. Soma, H. Iwanami, H. Matsuo, Solid State Commun. **42**, 469 (1982)

- [77] P. Venezuela, G. M. Dalpian, Antônio J. R. da Silva e A. Fazzio, *Phys. Rev. B* **64**, 193202 (2001).
- [78] J. P. Dismukes, L. Ekstrom e J. Paff, *The Journal of Physical Chemistry* **68**, 3021 (1964).
- [79] J. P. Perdew, in *Electronic Structure of Solids 1991*, edited by P. Ziesche and H. Eschrig (Akademie-Verlag, Berlin, 1991).