



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**Patrícia Pereira dos Santos**

**Propriedades Estruturais e Eletrônicas de  
Materiais Compostos de Silício e Alumínio**

Salvador-BA

2017

**PATRÍCIA PEREIRA DOS SANTOS**

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DE MATERIAIS  
COMPOSTOS DE SILÍCIO E ALUMÍNIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física, Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Fernando de Brito Mota

SALVADOR-BA  
2017

Pereira dos Santos, Patrícia  
Propriedades Estruturais e Eletrônicas de Materiais Compostos de Silício e Alumínio /  
Patrícia Pereira dos Santos. – Salvador, 2017.

52 p. : il

Orientador: Prof. Dr. Fernando de Brito Mota  
Dissertação (Mestrado - Física) – Universidade Federal da Bahia, Instituto de Física, 2017.

1. Silício. 2. Alumínio. 3. Palavra-chave. 4. propriedades eletrônicas. 5. propriedades estruturais. 6. DFT. 7. VASP. I. de Brito Mota, Fernando. II. Propriedades Estruturais e Eletrônicas de Materiais Compostos de Silício e Alumínio.

**PATRÍCIA PEREIRA DOS SANTOS**

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DE  
MATERIAIS COMPOSTOS DE SILÍCIO E ALUMÍNIO**

Salvador-BA, 2017

Comissão Examinadora

---

**Profº. Dr. Fernando de Brito Mota**  
UFBA

---

**Profº. Dr. Caio M. C. de Castilho**  
UFBA

---

**Profª Dra. Jemima Pereira Guedes**  
UFRB

*À Tassia Ferreira.*

# AGRADECIMENTOS

Pela força para enfrentar todas as dificuldades, pela serenidade em momentos de desespero, por me dar esperança, agradeço a Deus.

Pelas palavras de apoio, pelo companheirismo e por insistir em acreditar que dias melhores virão, agradeço a Matheus Oliveira, meu namorado.

Pelo carinho, compreensão e incentivo, agradeço à minha família, principalmente ao meu pai, pelo qual meu coração sofre de saudade.

Pela insistência, sacrifício e apoio sem limites, agradeço à Tássia Ferreira, a quem dedico esse trabalho.

Pela paciência e empatia, agradeço ao meu orientador Fernando de Brito Mota que, apesar de tantas dificuldades, acreditou na realização dessa dissertação.

Finalmente, agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro.

*"Seus sintomas?*

*Um calor gélido e ansiado na boca do estômago.*

*Uma sensação de: o que é mesmo que se passa?*

*Um certo estado de humilhação conformada o  
que parece bem vindo e quisto.*

*É mais fácil aturar a tristeza generalizada*

*Que romper com as correntes de preguiça e mal  
dizer.*

*Silenciam-se no holocausto da subserviência.*

*O organismo não se anima mais.*

*E assim, animais ou menos assim,*

*Descompromissados com o próprio rumo,*

*Desprovidos de caráter e coragem,*

*Desatentos ao próprio tesouro... caem.*

*Desacordam todos os dias.*

*Não mensuram suas perdas e imposturas.*

*Não almejam, não alma, já não mais amor.*

*Assim são os insetos interiores"*

*(Os insetos Interiores - O Teatro Mágico)*

# RESUMO

Neste trabalho investigamos materiais compostos de silício e alumínio arranjados em diferentes estruturas, sendo elas hexagonal ( $SiAl$ ), hexagonal com *buckling* ( $b - SiAl$ ), hexagonal com hidrogênio ( $SiHAl$ ), hexagonal com ligações entre átomos de mesma espécie ( $h - Si_2Al_2$ ), quadrada ( $q - SiAl$ ), cúbica ( $c - SiAl$ ), wurtizita ( $w - SiAl$ ) e *zinc blende* ( $z - SiAl$ ).

Para cada um dos sistemas, analisamos suas propriedades estruturais, tais como tamanho das ligações e ângulo entre elas, parâmetro de rede e energias de coesão e formação. Também exploramos suas propriedades eletrônicas, como densidade de estados, estrutura de bandas, densidade de carga e transferência de carga via análise de Bader.

Nenhum dos materiais exibiu caráter isolante, sendo o  $b - SiAl$ , o  $q - SiAl$  e o  $c - SiAl$ , metais, e o  $SiAl$ ,  $SiHAl$ ,  $h - Si_2Al_2$ ,  $w - SiAl$  e  $z - SiAl$ , semimetais.

Os estudos foram realizados por meio da Teoria do Funcional de Densidade (DFT - *Density Functional Theory*), na aproximação do gradiente generalizado, com o funcional de troca e correlação seguindo o tratamento de Perdew-Wang (PW91). Foi utilizado o método das Ondas Aumentadas e Projetadas (PAW - *Projector Augmented Wave*), com polarização de spin, usando o código computacional *Vienna Ab initio Simulation Package* (VASP).

**Palavras-chave:** Silício, Alumínio, propriedades eletrônicas, propriedades estruturais, DFT, VASP.

# ABSTRACT

In this work, we investigated materials made up of silicon and aluminium atoms arranged into different structures, namely: a hexagon ( $SiAl$ ); a hexagon with buckling ( $b - SiAl$ ); a hexagon with hydrogen ( $SiHAl$ ); a hexagon with bonds between atoms belonging to the same species ( $h - Si_2Al_2$ ); a square ( $q - SiAl$ ); a cube ( $c - SiAl$ ); a wurtzite ( $w - SiAl$ ); and, finally, a zinc blende ( $z - SiAl$ ).

For each of the systems, we examined their structural properties, like the distance between atoms and the angle between them, the lattice parameter and the energy of formation and of cohesion. We also explored their electronic properties, such as the density of states, band structures, charge density and the transfer of charge by employing Bader analysis.

None of the materials displayed an insulating property. We found that  $b - SiAl$ ,  $q - SiAl$  and  $c - SiAl$  are metals, whereas  $SiAl$ ,  $SiHAl$ ,  $h - Si_2Al_2$ ,  $w - SiAl$  and  $z - SiAl$  are semi-metals.

The analysis was done by applying the Generalized-Gradient Approximation to the Density Functional Theory, with the exchange-correlation functional following the treatment suggested by Perdew-Wang in 1991. We have also adopted the Projector Augmented Wave method, with spin polarization, by using the computational code *Vienna Ab initio Simulation Package* (VASP).

**Keywords:** Silicon, Aluminium, electronic properties, structural properties, DFT, VASP.

# LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1 – Estrutura do $SiAl$ . . . . .	14
Figura 4.2 – Gráficos da energia total para o sistema $SiAl$ . . . . .	15
Figura 4.3 – DOS e bandas de energia - $SiAl$ . A estrutura de bandas foi calculada seguindo o caminho de pontos $\vec{k}$ s apresentado no apêndice A.1. Através da análise dos gráficos podemos concluir que o material é um semimetal. . . . .	17
Figura 4.4 – Densidade de carga parcial para o sistema $SiAl$ . . . . .	18
Figura 4.5 – Estrutura do $b - SiAl$ . . . . .	19
Figura 4.6 – Energia em função de alguns valores de <i>buckling</i> para a estrutura $b - SiAl$ . . . . .	20
Figura 4.7 – DOS e bandas de energia do $b - SiAl$ . A estrutura de bandas foi calculada seguindo o caminho de pontos $\vec{k}$ s apresentado no apêndice A.1. O material de aproxima de um metal semiclássico, com elevada dispersão nas bandas de energia, indicando uma ligação covalente mais forte. . . . .	21
Figura 4.8 – Densidade de carga parcial para o sistema $b - SiAl$ . . . . .	22
Figura 4.9 – Estrutura do $h - Si_2Al_2$ . Material semelhante ao $SiAl$ , que possui não só ligações $Si - Al$ , como também ligações $Si - Si$ e $Al - Al$ . Durante a análise de Bader, foi atribuído ao átomo de alumínio 2 um volume maior que ao átomo de alumínio 1, gerando uma não homogeneidade na transferência de carga. . . . .	22
Figura 4.10–Densidade de carga parcial para o sistema $h - Si_2Al_2$ . . . . .	23
Figura 4.11–DOS e bandas de energia do $h - Si_2Al_2$ . A estrutura de bandas foi calculada seguindo o caminho de pontos $\vec{k}$ s apresentado no apêndice A.2. O material é um semimetal. . . . .	24
Figura 4.12–Estrutura do $SiHAl$ . A estrutura, antes hexagonal, tornou-se quadrada com <i>buckling</i> . (a) Vista superior e (b) Vista lateral. . . . .	25
Figura 4.13–Densidade de carga parcial para o sistema $SiHAl$ . . . . .	26
Figura 4.14–DOS e bandas de energia do $SiHAl$ . A estrutura de bandas foi calculada seguindo o caminho de pontos $\vec{k}$ s apresentado no apêndice A.3. A presença do hidrogênio alterou significativamente o caráter metálico do material, tornando-o um suposto semimetal de gap zero. . . . .	27
Figura 4.15–Estrutura do $q - SiAl$ . A célula unitária utilizada para otimização foi também quadrada contendo dois átomos de cada espécie. . . . .	28
Figura 4.16–Densidade de carga parcial para o sistema $q - SiAl$ . . . . .	29
Figura 4.17–Dos e bandas de energia do $q - SiAl$ . A estrutura de bandas foi calculada seguindo o caminho de pontos $\vec{k}$ s apresentado no apêndice A.3. podemos classificar o $q - SiAl$ como um metal. . . . .	30

Figura 4.18–Estrutura do $c - SiAl$ . Utilizamos uma célula cúbica com oito átomos, quatro de cada tipo. . . . .	31
Figura 4.19–DOS e bandas de energia - $c - SiAl$ . A estrutura de bandas foi calculada seguindo o caminho de pontos $\vec{k}s$ apresentado no apêndice A.5. O $c - SiAl$ é um metal. . . . .	32
Figura 4.20–Densidade de carga parcial para o sistema $c - SiAl$ . . . . .	33
Figura 4.21–Estrutura do $z - SiAl$ . Consiste em átomos de silício e alumínio arranjados numa estrutura do tipo <i>zincblende</i> . . . . .	33
Figura 4.22–Densidade de carga parcial para o sistema $z - SiAl$ . . . . .	34
Figura 4.23–DOS e bandas de energia - $z - SiAl$ . A estrutura de bandas foi calculada seguindo o caminho de pontos $\vec{k}s$ apresentado no apêndice A.6. O $z - SiAl$ se trata de um semimetal. . . . .	35
Figura 4.24–Estrutura do $w - SiAl$ . Estrutura do tipo wurtzita composta de silício e alumínio. . . . .	36
Figura 4.26–Densidade de carga parcial para o sistema $w - SiAl$ . . . . .	37
Figura 4.25–DOS e bandas de energia - $w - SiAl$ . A estrutura de bandas foi calculada seguindo o caminho de pontos $\vec{k}s$ apresentado no apêndice A.4. A estrutura de bandas de energia encontrada é semelhante às de outros materiais com a estrutura wurtzita. Observa-se que o $w - SiAl$ é um semimetal. . . . .	38
Figura A.1–Zona de Brillouin da rede dos materiais $SiAl$ e $b - SiAl$ . . . . .	46
Figura A.2–Zona de Brillouin da rede do material $h - Si_2Al_2$ . . . . .	47
Figura A.3–Zona de Brillouin das redes dos materiais $q - SiAl$ e $SiHAl$ . . . . .	48
Figura A.4–Zona de Brillouin da rede do material $w - SiAl$ . . . . .	49
Figura A.5–Zona de Brillouin da rede do material $c - SiAl$ . . . . .	50
Figura A.6–Zona de Brillouin da rede do material $z - SiAl$ . . . . .	51

# LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Transferência de carga via análise de Bader para os átomos da célula unitária da estrutura $SiAl$ . Observa-se que a ligação entre os átomos não é completamente covalente, apresentando também um caráter iônico. . . . .	16
Tabela 4.2 – Transferência de carga com a análise de Bader para os átomos da célula unitária da estrutura $b - SiAl$ . A maior proximidade entre os átomos de um mesmo elemento químico diminuiu a transferência de carga que ocorreu do alumínio para o silício. Isso evidencia o caráter mais covalente da ligação. . . . .	20
Tabela 4.3 – Análise de Bader para os átomos da célula unitária da estrutura $h - Si_2Al_2$ . A transferência de carga se dá dos átomos de alumínio para os átomos de silício, sendo menor do que nas estruturas anteriores e não ocorrendo de forma homogênea. . . . .	23
Tabela 4.4 – Transferência de carga com a análise de Bader para os átomos da célula unitária da estrutura $SiHAl$ . apesar da ligação ser entre silício e hidrogênio, há também uma transferência de carga do alumínio para o hidrogênio. . . . .	26
Tabela 4.5 – Transferência de carga com a análise de Bader para os átomos da célula unitária da estrutura $q - SiAl$ . A transferência de carga do alumínio para o silício com valor próximo ao obtido na estrutura hexagonal. . . . .	28
Tabela 4.6 – Transferência de carga com a análise de Bader para os átomos da célula unitária da estrutura $c - SiAl$ . O $c - SiAl$ é o material com as ligações menos covalentes dentre os analisados. . . . .	31
Tabela 4.7 – Transferência de carga com a análise de Bader para os átomos da célula unitária da estrutura $z - SiAl$ . A transferência apresentou valor próximo aos dos materiais anteriores. . . . .	34
Tabela 4.8 – Transferência de carga com a análise de Bader para os átomos da célula unitária da estrutura $w - SiAl$ . A transferência ocorreu do alumínio para o silício, mostrando que a ligação não é completamente covalente. . . . .	37
Tabela A.1 – Simetria dos pontos K para o $SiAl$ e $q - SiAl$ . . . . .	46
Tabela A.2 – Simetria dos pontos K para o $w - SiAl$ . . . . .	47
Tabela A.3 – Simetria dos pontos K para o $q - SiAl$ e o $SiHAl$ . . . . .	48
Tabela A.4 – Simetria dos pontos K para o $w - SiAl$ . . . . .	49
Tabela A.5 – Simetria dos pontos K para o $c - SiAl$ . . . . .	50
Tabela A.6 – Simetria dos pontos K para o $z - SiAl$ . . . . .	51
Tabela B.1 – . . . . .	52

# LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM1	<i>Austin Model 1</i>
APW	<i>Linearized Augmented Plane Wave</i>
CNDO	<i>Complete Neglect of Differential Overlap</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
DOS	<i>Density of States</i>
fcc	<i>face-centered cubic structure</i>
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i>
INDO	<i>Intermediate Neglect of Differential Diatomic Overlap</i>
KKR	Korringa-Khon-Rostoker
LAPW	<i>Linearized Augmented Plane Wave</i>
LCAO	<i>Linear Combination Orbital Atomic</i>
LDA	<i>Local-Density Approximation</i>
LMTO	<i>Linearized Muffin-Tin Orbital</i>
PAW	<i>Projector Augmented Wave</i>
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
VASP	<i>Vienna Ab-initio Simulation Program</i>
VESTA	<i>Visualization for Electronic and Structural Analysis</i>
UFBA	Universidade Federal da Bahia

# SUMÁRIO

<b>Lista de figuras</b> . . . . .	<b>xi</b>
<b>Lista de tabelas</b> . . . . .	<b>xiii</b>
<b>1 – Introdução</b> . . . . .	<b>1</b>
1.1 Silício . . . . .	2
1.2 O Alumínio . . . . .	2
1.3 O Hidrogênio . . . . .	2
<b>2 – Metodologia</b> . . . . .	<b>3</b>
2.1 Sistema de muitos corpos - O Hamiltoniano Eletrônico . . . . .	3
2.2 A aproximação de Born-Oppenheimer ou Aproximação Adiabática . . . . .	4
2.3 A Teoria do Funcional de Densidade . . . . .	4
2.3.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn . . . . .	5
2.3.1.1 <b>Primeiro Teorema - A densidade eletrônica como variável básica</b> . . . . .	5
2.3.1.2 <b>Segundo Teorema - O Princípio Variacional da DFT</b> . . . . .	5
2.3.2 Equações de Kohn-Sham . . . . .	6
2.3.2.1 Aproximação da Densidade Local - LDA . . . . .	7
2.3.2.2 Aproximação do Gradiente Generalizado - GGA . . . . .	8
2.3.3 Método do Pseudopotencial . . . . .	8
2.3.3.1 Pseudopotenciais de Norma Conservada . . . . .	9
2.3.3.2 Pseudopotenciais <i>Ultrasoft</i> . . . . .	10
2.3.4 Funções de Base . . . . .	10
2.3.4.1 Método PAW . . . . .	10
<b>3 – Códigos Computacionais</b> . . . . .	<b>12</b>
3.1 VASP . . . . .	12
3.2 VESTA . . . . .	12
3.3 Energias de coesão e formação . . . . .	12
3.4 Análise de Bader . . . . .	13
<b>4 – Resultados</b> . . . . .	<b>14</b>
4.1 <i>SiAl</i> . . . . .	14
4.2 <i>b – SiAl</i> . . . . .	19
4.3 <i>h – Si<sub>2</sub>Al<sub>2</sub></i> . . . . .	22

4.4	<i>SiHAl</i> . . . . .	25
4.5	<i>q – SiAl</i> . . . . .	28
4.6	<i>c – SiAl</i> . . . . .	31
4.7	<i>z – SiAl</i> . . . . .	33
4.8	<i>w – SiAl</i> . . . . .	36
<b>5</b>	<b>– Conclusão</b> . . . . .	<b>39</b>
	<b>Referências</b> . . . . .	<b>41</b>
	<b>APÊNDICE A – Caminho de pontos k para cálculo de estrutura de bandas</b> . . . . .	<b>46</b>
A.1	<i>SiAl e b – SiAl</i> . . . . .	46
A.2	<i>h – Si<sub>2</sub>Al<sub>2</sub></i> . . . . .	47
A.3	<i>q – SiAl e SiHAl</i> . . . . .	48
A.4	<i>w – SiAl</i> . . . . .	49
A.5	<i>c – SiAl</i> . . . . .	50
A.6	<i>z – SiAl</i> . . . . .	51
	<b>APÊNDICE B – Tabela Comparativa</b> . . . . .	<b>52</b>

# 1 INTRODUÇÃO

Desde o começo da civilização, os materiais são usados para melhorar a vida do ser humano, dando-lhe conforto e praticidade. A produção e aperfeiçoamento de materiais acompanhou o crescimento tecnológico e, conseqüentemente, também passou por um processo de miniaturização. O advento de materiais em escala atômica trouxe consigo propriedades eletrônicas que os tornaram promissores para a nanoeletrônica [1, 2]. Dentre eles, os materiais bidimensionais (2D) são os que mais se destacam.

Após Andre Geim e Konstantin Novoselov conseguirem isolar uma monocamada de átomos de carbono (grafeno), [3–5], o interesse em materiais 2D cresceu significativamente [6, 7]. A descoberta de novos métodos de fabricação de materiais como grafeno,  $ZnO$ ,  $BN$ ,  $SiC$ ,  $MoS_2$ ,  $SnS_2$  e  $WSe_2$  abriu um novo campo de pesquisa com aplicações tecnológicas [8–13].

O estudo e a previsão de materiais bidimensionais é, em grande parte, feito através da Teoria do Funcional de Densidade (DFT - *Density Functional Theory*). Graças a ela e ao uso de códigos computacionais como o SIESTA, o Q-Chem e o VASP (*Vienna Ab-initio Simulation Program*), por exemplo, pode-se investigar a estabilidade desses materiais, bem como a influência da baixa dimensionalidade na sua estrutura eletrônica.

Neste contexto, este trabalho teve como objetivo buscar novos materiais bidimensionais e tridimensionais compostos de silício e alumínio, analisando algumas de suas propriedades estruturais e eletrônicas, tais como as energias de formação e coesão, estrutura de bandas de energia e densidade de estados. A influência do hidrogênio também foi investigada.

Para melhor compreensão dos métodos utilizados, a DFT é discutida no capítulo 2, bem como a aproximação de Born-Oppenheimer, os Teoremas de Hohenberg-Kohn, as equações de Kohn-Sham, além do método do pseudopotencial e do método Ondas Aumentadas e Projetadas (PAW - *Projector Augmented Wave*). As plataformas VASP e VESTA (*Visualization for Electronic and Structural Analysis*) são apresentadas brevemente no capítulo 3, assim como as equações para o cálculo das energias de formação e coesão e a Análise de Bader.

De posse disso, o capítulo 4 inicia-se com um estudo das propriedades estruturais e eletrônicas de uma folha constituída de silício e alumínio arranjados de forma hexagonal ( $SiAl$ ). A partir daí, o material inicial foi sendo modificado, com a inserção de buckling ( $b - SiAl$ ), átomos de hidrogênio ( $SiHAl$ ) ou até mesmo com a mudança da ordem dos átomos da estrutura ( $h - Si_2Al_2$ ). Além disso, investigou-se arranjos de silício e alumínio nas estruturas quadrada ( $q - SiAl$ ), cúbica ( $c - SiAl$ ), wurtizita ( $w - SiAl$ ) e zinc blende ( $z - SiAl$ ). No último capítulo, têm-se as conclusões.

A seguir são apresentadas as características básicas desses átomos bem como suas

principais aplicações tecnológicas.

## 1.1 Silício

O Silício, de símbolo Si, é um semimetal de número atômico 14 e raio atômico 1,18 Å. Sua distribuição eletrônica, no estado fundamental, é  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ , tendo, portanto, quatro elétrons de valência. Por pertencer à família IVA, o silício e o carbono apresentam características semelhantes: o silício é encontrado na estrutura cristalina do diamante (com parâmetro de rede valendo 3,57 Å para o carbono e 5,43 Å, para o silício), alto ponto de fusão e é relativamente inerte à temperatura ambiente, por exemplo.

O silício é um semicondutor com *gap* de 1,1 eV, amplamente utilizado na fabricação de equipamentos eletrônicos como diodos, transistores e microprocessadores [14, 15].

## 1.2 O Alumínio

O Alumínio, de símbolo Al, é um metal de raio atômico 1,43 Å, pertencente a família IIIA, com distribuição eletrônica, no estado fundamental,  $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^1$ , tendo, assim, três elétrons de valência. O alumínio se cristaliza em uma estrutura cúbica de face centrada (fcc).

Vários compostos de alumínio são atualmente utilizados, como o *AlN*, que consiste em um semicondutor usado em dispositivos óptico-eletrônicos [16, 17], o *AsGaAl* e os cristais de silício dopados com alumínio, utilizados na fabricação de células solares [18–21], além das chamadas baterias "alumínio-ar", que visam substituir as baterias atuais de lítio-íon e cujo desempenho ainda está sendo aprimorado [22–24].

## 1.3 O Hidrogênio

O hidrogênio, de símbolo H, é o primeiro elemento da Tabela Periódica, com raio atômico de 0,53 Å e configuração eletrônica  $1s^1$ , apresentando características semelhantes às dos metais alcalinos (IA), devido a sua maior tendência de formar ligações covalentes, a dos halogênios (VIIA), pois forma hidretos iônicos com alguns metais altamente eletropositivos, e a dos elementos da família IVA, já que ambos possuem o nível externo semipreenchido.

Verificou-se que a presença de ligações de hidrogênio na estrutura dos materiais, pode modificar significativamente suas propriedades, como por exemplo, estabilizando a estrutura, abrindo seu *gap* eletrônico [25] ou, ainda, interferindo em sua performance [26].

## 2 METODOLOGIA

Com o intuito de analisar as propriedades estruturais e eletrônicas de sistemas periódicos de maneira mais sofisticada, físicos do Estado Sólido vêm utilizando como principal ferramenta a modelagem computacional, fundamentada no uso do chamado cálculo de primeiros princípios ou *ab initio*. Qualquer método que não utilize de informações empíricas e que esteja baseado nas equações básicas de movimento (Equação de Schrödinger ou de Dirac, por exemplo) é considerado *ab initio*. Essa metodologia é baseada em aproximações tais como a Aproximação de Born-Oppenheimer, a DFT, a Aproximação de Pseudo-Potencial, dentre outras. Descrevemos aqui aquelas que foram necessárias para a realização deste trabalho.

### 2.1 Sistema de muitos corpos - O Hamiltoniano Eletrônico

Podemos considerar um sólido cristalino como um conjunto de núcleos e elétrons, de modo que, para analisá-lo, devemos recorrer às equações da Mecânica Quântica, mais especificamente, à equação de Schrödinger, dada por

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (2.1)$$

onde,  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano,  $E$  é a energia total e  $\psi$  é a função de onda, que contém todas as informações desejadas do sistema. Reescrevendo o Hamiltoniano para o caso de um sólido cristalino, em unidades atômicas <sup>1</sup>, obtemos

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|}. \quad (2.2)$$

Nesta equação,  $M_A$  é a massa do núcleo e  $Z_A$ , sua carga,  $\vec{r}_i$  e  $\vec{r}_j$  são as posições dos elétrons e  $\vec{R}_A$  e  $\vec{R}_B$  são as posições dos núcleos. Além disso, temos que o primeiro termo corresponde à energia cinética dos elétrons, o segundo, à energia cinética dos núcleos, os dois termos seguintes correspondem à energia de interação elétron-elétron e núcleo-núcleo, respectivamente, e, por fim, o último termo representa a energia de interação elétron-núcleo.

Infelizmente, o sistema descrito pela equação (2.2) não possui soluções analíticas, necessitando assim de simplificações no Hamiltoniano total. Para esse fim foram criados métodos de aproximação que, ao substituírem o sistema original por um sistema fictício, tratável computacionalmente, conseguem fornecer respostas mais próximas possíveis da solução real. Um desses métodos é a Aproximação de Born-Oppenheimer, que será discutida a seguir.

---

<sup>1</sup>A carga e a massa do elétron, bem como a constante reduzida de Planck ( $\hbar$ ) são definidas como a unidade.

## 2.2 A aproximação de Born-Oppenheimer ou Aproximação Adiabática

A aproximação de Born-Oppenheimer consiste em considerar os núcleos estacionários e uma distribuição eletrônica espacial sujeita a um campo externo gerado pelos núcleos imóveis [27]. Isso é possível devido ao fato da velocidade dos elétrons ser bem maior que a velocidade dos núcleos. Com isso, podemos negligenciar o termo de energia cinética nuclear na equação (2.2) e considerar a repulsão entre os núcleos, penúltimo termo da mesma equação, como um fator constante. Desta forma, o Hamiltoniano total fica reduzido a

$$\hat{H}_T = \hat{H}_{\text{ele}} + \hat{V}_N, \quad (2.3)$$

onde  $\hat{V}_N$  é a interação núcleo-núcleo, que se tornou constante, e  $\hat{H}_{\text{ele}}$  é o Hamiltoniano eletrônico, dado por

$$\hat{H}_{\text{ele}} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|}. \quad (2.4)$$

Uma importante característica de  $\hat{H}_{\text{ele}}$  é que este comuta com as posições dos núcleos, isto é,  $[\hat{H}_{\text{ele}}, \vec{R}] = 0$ , o que nos diz que é possível determinar os autovalores do Hamiltoniano eletrônico para determinadas posições nucleares, ou seja,

$$\hat{H}_{\text{ele}} \Psi_j(\vec{r}; \vec{R}) = E_{\text{ele}}(\vec{R}) \Psi_j(\vec{r}; \vec{R}), \quad (2.5)$$

sendo  $\Psi_j(\vec{r}; \vec{R})$  a função de onda eletrônica, que descreve o movimento dos elétrons, e  $E_{\text{ele}}(\vec{R})$  a energia eletrônica, ambas dependendo explicitamente das coordenadas eletrônicas e parametricamente das coordenadas nucleares. Isso implica que, para diferentes arranjos nucleares,  $\Psi_j(\vec{r}; \vec{R})$  é uma função distinta de coordenadas eletrônicas, com coordenadas nucleares implícitas.

Portanto, podemos escrever a energia total do sistema como

$$E(\vec{R}) = E_{\text{ele}}(\vec{R}) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}. \quad (2.6)$$

A constante que representa a repulsão entre os núcleos foi apenas somada à energia total, pois, como se sabe, qualquer constante adicionada a um operador não provoca qualquer efeito nas suas autofunções, alterando apenas seus autovalores. Além disso, percebemos que houve uma separação entre o movimento dos elétrons e o movimento dos núcleos, a essa simplificação dá-se o nome de **separação de Born-Oppenheimer**.

## 2.3 A Teoria do Funcional de Densidade

Apesar da simplificação fornecida pela Aproximação de Born-Oppenheimer, a solução para o problema de muitos corpos ainda é complexa. Deste modo, outros métodos foram criados,

como, por exemplo, o método de Hartree-Fock-Roothaan [28], que consiste em determinar a função de onda do sistema, a qual depende de  $3N$  variáveis (desconsiderando o spin) para  $N$  elétrons. Este método obteve bastante sucesso para o caso de átomos e moléculas porém, para sistemas maiores, dependia de grande esforço computacional e seu resultado dependia significativamente da base utilizada para a expansão das funções de onda eletrônicas. Vários métodos foram sugeridos afim de simplificar as equações de Hartree-Fock-Roothaan, dentre os quais os métodos semi-empíricos, tais como o CNDO (*Complete Neglect of Differential Overlap*) [29,30], o INDO (*Intermediate Neglect of Differential Diatomic Overlap*) [31,32], o AM1 (*Austin Model I*) [33], dentre outras. Porém, apesar de atraente e familiar, a aproximação de Hartree-Fock-Roothaan não apresenta bons resultados quando comparados aos valores experimentais.

Outro método de grande importância foi proposto por Thomas e Fermi [34,35], em 1927 e 1928, respectivamente. Baseado na densidade eletrônica, consistia em considerar as propriedades eletrônicas do sistema em estudo similares às dos gases de férmions não-interagentes, negligenciando a correlação eletrônica. Apesar de reproduzir de forma limitada os sistemas reais, esse método serviu como base para outra teoria, a DFT, que tem na densidade eletrônica a sua variável fundamental e está baseada nos teoremas de Hohenberg-Kohn [36] e nas Equações de Kohn-Sham [37], que apresentaremos a seguir.

### 2.3.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Em 1964, Hohenberg e Kohn mostraram que é possível usar a densidade eletrônica como variável básica para calcular quaisquer propriedades do sistema.

#### 2.3.1.1 Primeiro Teorema - A densidade eletrônica como variável básica

O primeiro teorema afirma que o potencial externo  $\nu(\vec{r})$  ao qual um sistema eletrônico interagente está submetido, pode ser determinado univocamente, a menos de uma constante, pela densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ ,

$$\nu(\vec{r}) = \nu[\rho(\vec{r})]. \quad (2.7)$$

Como consequência do teorema, a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  também determina o Hamiltoniano  $\hat{H}$  do sistema, e daí todas as propriedades advindas de  $\hat{H}$ . Deste modo, um observável físico, representado por um operador  $\hat{O}$ , é um funcional único da densidade eletrônica, ou seja,

$$O = \langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle. \quad (2.8)$$

#### 2.3.1.2 Segundo Teorema - O Princípio Variacional da DFT

A energia eletrônica total de um sistema interagente pode ser escrito como um funcional da densidade de carga eletrônica  $\rho$ :

$$E[\rho] = F_{\text{HK}}[\rho] + \int \rho(\vec{r})\nu(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2.9)$$

em que,  $\nu(\vec{r})$  é o potencial externo e  $F_{\text{HK}}[\rho]$  é o funcional de Hohenberg-Kohn, dado por:

$$F_{\text{HK}}[\rho] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})], \quad (2.10)$$

onde  $T[\rho(\vec{r})]$  corresponde à energia cinética e  $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$  representa a interação elétron-elétron, sejam eles clássicos ou não-clássicos.

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn garante que a energia  $E[\rho]$  será mínima, se e somente se, a densidade eletrônica corresponder ao estado fundamental ( $\rho(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r})$ ), ou seja,

$$E[\rho_0] < E[\rho]. \quad (2.11)$$

### 2.3.2 Equações de Kohn-Sham

A ideia de Kohn e Sham [37] consiste em usar um sistema de partículas não-interagentes fictício, submetido a um potencial efetivo  $\nu_{ef}$ , de modo que este forneça a mesma densidade eletrônica que o sistema original. A equação de Kohn-Sham é:

$$\hat{H}_{\text{KS}}\Psi_i(\vec{r}) = \left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + \nu_{ef}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\Psi_i(\vec{r}), \quad (2.12)$$

onde  $\hat{H}_{\text{KS}}$  é o operador de Kohn-Sham,  $\Psi_i(\vec{r})$  são as autofunções e  $\epsilon_i$  são os autovalores de Kohn-Sham. O potencial efetivo  $\nu_{ef}$  é dado por

$$\nu_{ef} = \nu(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \nu_{xc}(\vec{r}), \quad (2.13)$$

em que  $\nu_{xc}$  é o potencial de troca e correlação e a densidade eletrônica é escrita como:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N |\Psi_i|^2. \quad (2.14)$$

Por sua vez, a energia eletrônica total do sistema de acordo com as equações (2.9) e (2.10) é:

$$E[\rho] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})\nu(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2.15)$$

ou ainda,

$$E[\rho] = T[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int \rho(\vec{r})\nu(\vec{r})d\vec{r}. \quad (2.16)$$

Na aproximação de Kohn-Sham, o termo correspondente à energia cinética  $T[\rho(\vec{r})]$  é separado em duas componentes:  $T_S[\rho]$  e  $E_{xc}[\rho]$ , que representam a energia cinética de um gás de elétrons não interagentes e a energia de troca e correlação, respectivamente. Dessa forma, a equação anterior se torna:

$$E[\rho] = T_S[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int \rho(\vec{r})\nu(\vec{r})d\vec{r} + E_{xc}[\rho]. \quad (2.17)$$

Isolando  $\nu(\vec{r})$  na equação (2.13) e substituindo na equação acima, obtemos:

$$E[\rho] = T_S[\rho] + \int \rho(\vec{r})\nu_{ef}(\vec{r})d\vec{r} - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho] - \int \rho(\vec{r})\nu_{xc}(\vec{r})d\vec{r}. \quad (2.18)$$

Da equação (2.12), temos que

$$\sum_i \epsilon_i = T_S[\rho] + \int \rho(\vec{r})\nu_{ef}(\vec{r})d\vec{r}. \quad (2.19)$$

Logo, podemos reescrever a equação (2.18) como

$$E[\rho] = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho] - \int \rho(\vec{r})\nu_{xc}(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2.20)$$

onde a definição formal de  $\nu_{xc}(\vec{r})$  é dada por

$$\nu_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (2.21)$$

Para resolver as equações de Khon-Sham (2.12) utiliza-se um cálculo autoconsistente, onde, com uma densidade inicial  $\rho_i$ , constrói-se o potencial efetivo  $\nu_{ef}$  através de (2.13); de posse desse potencial, resolve-se (2.12) e se encontra uma nova densidade  $\rho_{i+1}$ , com a ajuda de (2.14). Com essa nova densidade, calcula-se um novo potencial efetivo, resolve-se a equação de Kohn-Sham e se encontra outra densidade. Esse procedimento é repetido até que se satisfaça o critério de convergência. Terminado esse procedimento, as energias podem ser obtidas através de (2.19) e, por fim, a energia total do sistema, utilizando (2.20).

Note que, para que todo esse procedimento seja possível, é necessário que se tenha o potencial de troca e correlação  $\nu_{xc}$ . Existem várias propostas de aproximação para esse termo, dentre as quais a Aproximação da Densidade Local (LDA - *Local-Density Approximation*) [37] e a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA - *Generalized Gradient Approximation*) [38–40], que serão brevemente discutidas a seguir.

### 2.3.2.1 Aproximação da Densidade Local - LDA

A aproximação LDA [37] consiste em dividir o sistema não homogêneo em pequenos volumes, ou células, nos quais a energia é calculada, considerando a densidade como sendo a de um gás homogêneo. Deste modo, a energia de troca e correlação, em cada ponto do espaço, é aproximada localmente pela energia de troca e correlação de um gás de elétrons homogêneo com a mesma densidade.

Na LDA, o termo de troca e correlação é puramente local e a densidade de carga eletrônica não varia muito rapidamente. Assim, se somarmos sobre todas as células, têm-se uma aproximação para  $E_{xc}^{LDA}$  do sistema como um todo, ou seja,

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \sum_i \nu_{xc}[\rho]\rho_i, \quad (2.22)$$

onde,

$$\nu_{xc}[\rho] = \frac{E_{xc}^{\text{hom}}}{N} \quad (2.23)$$

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

$$\rho_i = \frac{N_i}{V_i} \quad (2.24)$$

é a densidade de cada célula. Desta maneira, para  $N_i \rightarrow 0$ ,  $V_i \rightarrow 0$  e, portanto,  $\rho_i \rightarrow \rho$ , a equação (2.22) torna-se

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \nu_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (2.25)$$

Nesta equação, o termo de troca e correlação  $\nu_{xc}[\rho(\vec{r})]$  pode ser escrito como uma soma de duas partes: da contribuição do termo de correlação,  $\nu_c[\rho(\vec{r})]$  e da contribuição do termo de troca,  $\nu_x[\rho(\vec{r})]$ . Esse último é obtido a partir de um sistema de densidade  $\rho$  de um gás de elétrons homogêneo,

$$\nu_x[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left[ \frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right]^{\frac{1}{3}}. \quad (2.26)$$

O termo de correlação, por sua vez, não pode ser determinado exatamente. Assim, utiliza-se de aproximações, dentre as mais famosas a parametrização de Perdew e Zunger [41], construída a partir dos resultados obtidos por Ceperley e Alder [42], para o caso de um gás de elétrons homogêneo.

A LDA está baseada no fato do sistema possuir uma densidade eletrônica quase uniforme. Sendo assim, ela não é uma boa escolha para o tratamento de sistemas cuja densidade eletrônica varia menos suavemente.

### 2.3.2.2 Aproximação do Gradiente Generalizado - GGA

Para sistemas não uniformes, a contribuição do termo de troca e correlação,  $\nu_{xc}$ , de cada célula não pode depender somente da densidade local, mas também da taxa de variação entre uma célula e outra. Esses requisitos são satisfeitos pela GGA, que é dada por

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \nu_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d\vec{r}. \quad (2.27)$$

Devido ao fato de se poder implementar o gradiente da densidade de diversas formas, existem várias versões dessa aproximação, dentre as quais, o funcional de troca de correlação de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [38], o de Becke (B96) [43] e o de Perdew-Wang (PW91) [39]. Este último, utilizado em todas as estruturas estudadas neste trabalho.

### 2.3.3 Método do Pseudopotencial

O método do Pseudopotencial tem como base a divisão do átomo em duas regiões: (i) a região do caroço, composta pelo núcleo atômico e pelos elétrons mais internos do átomo; (ii) e a

região de valência, composta pelos elétrons mais afastados do núcleo. Tal separação é possível devido ao fato de os elétrons do caroço estarem fortemente ligados ao núcleo e, portanto, não participarem das ligações químicas, ao contrário dos elétrons de valência, que estão fracamente ligados ao núcleo atômico e são responsáveis pelas interações químicas.

Neste método, apenas os elétrons de valência são tratados explicitamente, uma vez que são eles os que mais influenciam as propriedades eletrônicas, ópticas e magnéticas de um sólido. Ao caroço é atribuído um pseudopotencial transferível <sup>2</sup>, que deve reproduzir os estados de valência do átomo real.

Existem dois grandes grupos de pseudopotenciais: o de norma conservada e o *ultrasoft*.

### 2.3.3.1 Pseudopotenciais de Norma Conservada

De acordo com Hamann, Schulter e Chiang [44], um pseudopotencial de norma conservada deve atender aos seguintes critérios [45]:

- (i) Os autovalores da pseudofunção de onda e da função de onda real devem ser iguais, para a configuração atômica de referência escolhida, isto é:

$$E_l^{\text{ps}} = E_l^{\text{real}}. \quad (2.28)$$

- (ii) A pseudofunção de onda deve encontrar a função de onda real de modo contínuo e diferenciável em um certo raio de corte  $r_c$  definido, ou seja,

$$\psi_l^{\text{ps}}(\vec{r}) = \psi_l^{\text{real}}(\vec{r}), \quad \text{para } r > r_c. \quad (2.29)$$

E as derivadas de  $\psi_l^{\text{ps}}$  e  $\psi_l^{\text{real}}$  devem ser iguais no ponto  $r = r_c$ ;

- (iii) Conservação da norma: A carga abaixo de  $r_c$  deve ser igual para ambas as funções de onda (real e pseudo),

$$\int_0^{r_c} r^2 |\psi_l^{\text{ps}}(\vec{r})|^2 dr = \int_0^{r_c} r^2 |\psi_l^{\text{real}}(\vec{r})|^2 dr. \quad (2.30)$$

Consequentemente, o potencial eletrostático produzido fora do raio de corte também é o mesmo.

Existem outros potenciais de norma conservada, como, por exemplo, o de Troullier e Martins [46,47], onde são necessários dois critérios adicionais: (iv) as quatro primeiras derivadas de  $\psi_l^{\text{ps}}(\vec{r})$  e  $\psi_l^{\text{real}}(\vec{r})$  devem ser iguais em  $r_c$  e, também, (v) a segunda derivada do pseudopotencial na origem deve ser zero.

---

<sup>2</sup>Transferibilidade do pseudopotencial: o pseudopotencial calculado para um determinado átomo pode ser usado quando este átomo estiver em diferentes ambientes químicos

### 2.3.3.2 Pseudopotenciais *Ultrasoft*

O pseudopotencial *ultrasoft*, proposto por Vanderbilt [48], tem por base a relaxação da condição da norma conservada. Neste esquema, as pseudofunções de onda podem ser tão suaves quanto possível dentro da região do núcleo, ou seja, utiliza-se um menor conjunto de ondas planas da base na região do caroço, de modo que a energia de corte pode ser reduzida.

Além de serem mais suaves do que os pseudopotenciais de norma conservada, o algoritmo de geração dos pseudopotenciais *ultrasoft* possui boas propriedades de dispersão ao longo de um intervalo de energia pré-especificado, o que resulta em uma melhor transferibilidade e precisão dos pseudopotenciais.

### 2.3.4 Funções de Base

A tarefa principal da DFT é resolver as equações de Kohn-Sham para uma dada estrutura cristalina. Para tal, expande-se os orbitais de Kohn-Sham em um conjunto base adequado. Dentre os conjuntos de base existentes, temos:

- (i) Conjuntos de base fixa: A função de onda é escrita como uma combinação linear de funções de base independentes da energia. Exemplo: Combinação Linear de Orbitais Atômicos (LCAO - *Linear Combination Orbital Atomic*) [49];
- (ii) Conjuntos de base móvel: A função de onda é expressa como uma combinação linear de funções de base dependentes da energia. Exemplo: Ondas Planas Aumentadas (APW - *Augmented Plane Wave*) [50] e o método Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) [51, 52];
- (iii) Conjuntos lineares: A função de onda é escrita como uma combinação linear de funções de base dependentes da energia, mas que, por serem tomadas em um valor fixo de energia, se tornam independentes desse parâmetro. Exemplo: Orbitais Muffin-tin Linearizados (LMTO - *Linearized Muffin-Tin Orbital*) [53] e Ondas Planas Aumentadas Linearizadas (LAPW - *Linearized Augmented Plane Wave*) [54].

Além das citadas anteriormente, em 1994, Blöchl desenvolveu o método das Ondas Aumentadas e Projetadas (PAW - *Projector Augmented Wave*) [55, 56], que combina o método APW com a aproximação dos pseudopotenciais.

#### 2.3.4.1 Método PAW

Assim como no método APW, desenvolvido inicialmente por Slater (1937), o PAW considera o potencial periódico esfericamente simétrico dentro de esferas centrada nos átomos e constante, fora delas, na região intersticial. Dessa forma, divide-se a função de onda em duas partes: (i) uma expansão de ondas parciais, constituída de harmônicos esféricos e soluções radiais da equação de Schrödinger, dentro das esferas, e (ii) funções envelope, expandidas em ondas

planas, fora delas. No raio de corte das esferas, deve haver um acoplamento entre (i) e (ii) de modo que se assegure a continuidade das funções.

Matematicamente, no método PAW, substitui-se a função real total  $|\psi\rangle$  por uma auxiliar conveniente  $|\tilde{\psi}\rangle$ , relacionadas através da seguinte expressão:

$$|\psi\rangle = \tau|\tilde{\psi}\rangle. \quad (2.31)$$

O operador  $\tau$  é dado por

$$\tau = \mathbf{1} + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle)\langle\tilde{p}_i|, \quad (2.32)$$

onde  $i$  se refere aos sítios atômicos,  $|\phi_i\rangle$  correspondem as soluções da equação de Schrödinger para o átomo isolado (expansão de ondas parciais),  $|\tilde{\phi}_i\rangle$  são as pseudofunções auxiliares (funções envelope) e  $\langle\tilde{p}_i|$  são projetores responsáveis pela conexão entre as funções envelope e a expansão em ondas parciais.

Substituindo (2.32) em (2.31), obtemos:

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle\langle\tilde{p}_i|\tilde{\psi}\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle\langle\tilde{p}_i|\tilde{\psi}\rangle). \quad (2.33)$$

O primeiro termo da equação acima é a própria função auxiliar, que é igual à função de onda total, na região intersticial, ou seja,

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle \quad (\text{região fora da esfera}). \quad (2.34)$$

Já o segundo termo da equação (2.33) corresponde às funções de ondas parciais:

$$|\psi\rangle = \sum_i (|\phi_i\rangle\langle\tilde{p}_i|\tilde{\psi}\rangle) \quad (\text{região dentro da esfera}). \quad (2.35)$$

E o terceiro termo tem como objetivo cancelar a função auxiliar dentro da região atômica e assim remover a contribuição das ondas parciais na região intersticial.

Por fim, para os elétrons do caroço, aplica-se a aproximação do caroço congelado, que consiste em considerar a densidade eletrônica idêntica à densidade do átomo isolado.

O método PAW é preciso e eficiente no cálculo de estrutura eletrônica de materiais, e, por isso, foi empregado neste trabalho.

# 3 CÓDIGOS COMPUTACIONAIS

## 3.1 VASP

Neste trabalho, para os cálculos relacionados a DFT, foi utilizado o código computacional VASP (*Vienna Ab-initio Simulation Program*) [57–61], que consiste em um programa que calcula, por primeiros princípios, estruturas eletrônicas e processos de dinâmicas moleculares. O VASP fornece a solução aproximada da equação de Schrödinger para muitos corpos, seja utilizando o formalismo da DFT, resolvendo as equações de Kohn-Sham, ou utilizando a aproximação de Hartree-Fock (HF), resolvendo as equações de Roothaan.

Para simulação dos materiais discutidos nesse trabalho, utilizou-se a aproximação GGA, com funcional de troca e correlação seguindo o tratamento de Perdew-Wang (PW91). Os pontos  $\vec{k}$  foram gerados de acordo com o esquema Monkhorst-Pack [62]. O estudo da transferência de carga foi feito usando o método de carga de Bader.

A relaxação estrutural foi feita de modo que as componentes das forças fossem menores que  $0,01 \text{ eV/\text{Å}}$  e o critério de convergência para a energia foi de  $10^{-4} \text{ eV}$ . No que diz respeito à amostragem de pontos  $\vec{k}$ , largura do vácuo (distância entre folhas consecutivas do material, de forma a evitar a interação entre elas nessa direção.) ou parâmetro de rede inicial para a relaxação das estruturas, todos foram baseados nos resultados obtidos para o material *SiAl*, descrito no próximo capítulo.

## 3.2 VESTA

Para as ilustrações das estruturas presentes nesse trabalho foi utilizado o VESTA (*Visualization for Electronic and Structural Analysis*), que consiste em um programa para visualização de densidades eletrônicas e morfologias cristalográficas.

O VESTA também forneceu o tamanho das ligações e o ângulo entre elas, além das isosuperfícies de carga parcial para os sistemas estudados.

## 3.3 Energias de coesão e formação

A energia de coesão por átomo [64] foi calculada neste trabalho utilizando a equação (3.1)

$$E_c = -\frac{(E_T - n_{Si}\mu_{Si} - n_{Al}\mu_{Al} - n_H\mu_H)}{n_{Si} + n_{Al} + n_H} \quad (3.1)$$

onde,  $E_T$  é a energia total do sistema e  $n_{Si}$ ,  $n_{Al}$  e  $n_H$  são os números de átomos de silício, de alumínio, e de hidrogênio, respectivamente, presentes na célula unitária do material. Os  $\mu$  são os potenciais químicos de cada átomo.

A energia de formação por átomo [63], por sua vez, foi calculada através da equação (3.2)

$$E_F = \frac{E_T - n_{Si}E_{Si}/2 - n_{Al}E_{Al} - n_H E_H/2}{n_{Si} + n_{Al} + n_H} \quad (3.2)$$

na qual se utilizou a energia total do sistema ( $E_T$ ), a energia do alumínio na estrutura cúbica de face centrada ( $E_{Al}$ ), a energia do silício na forma de diamante<sup>1</sup>( $E_{Si}$ ) e a energia do hidrogênio na molécula de gás hidrogênio ( $E_H$ ).

### 3.4 Análise de Bader

Richard Bader desenvolveu uma maneira de dividir moléculas em átomos baseada unicamente na densidade de carga eletrônica. Como, em sistemas moleculares, a densidade de carga atinge um mínimo entre os átomos, ele utiliza superfícies de fluxo zero (superfície 2-D na qual a densidade de carga é uma perpendicular mínima à superfície) para delimitar a região de cada átomo [65].

Além de fornecer a visualização de átomos e moléculas, a análise de Bader também é útil para descrever a distribuição de carga eletrônica. Neste trabalho, a análise de Bader foi utilizada para calcular a transferência de carga entre os átomos presentes na célula unitária dos materiais analisados.

---

<sup>1</sup>A estrutura do diamante consiste de duas redes de Bravais cúbicas de face centrada interpenetrantes, deslocadas ao longo do corpo diagonal da célula cúbica por um quarto do comprimento da diagonal.

## 4 RESULTADOS

Nesta seção, apresentaremos os resultados obtidos para as propriedades estruturais e eletrônicas de alguns materiais constituídos de alumínio e silício (e também hidrogênio, no caso do *SiHAl*), sejam eles bidimensionais (*SiAl*,  $Si_2Al_2$ ,  $h - Si_2Al_2$  e  $q - SiAl$ ), com *buckling* ( $b - SiAl$  e *SiHAl*) ou mesmo tridimensionais ( $c - SiAl$ ,  $d - SiAl$  e  $w - SiAl$ ). Este estudo é feito sem considerar flutuações térmicas.

### 4.1 *SiAl*

O *SiAl* consiste em uma estrutura bidimensional, semelhante ao grafeno, formada por átomos de silício e alumínio, que se revezam nos vértices de hexágonos (Fig. 4.1). Utilizamos como célula unitária uma célula oblíqua com um átomo de cada elemento químico.

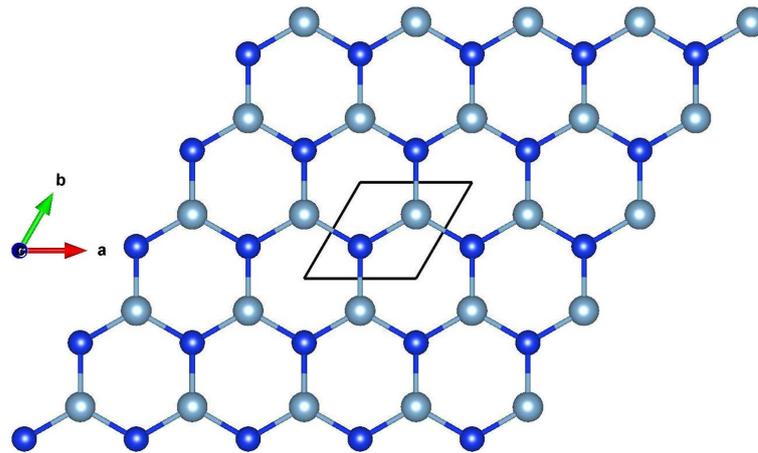


Figura 4.1 – Estrutura do *SiAl* - Átomos de Silício em azul escuro e átomos de alumínio em azul claro. Estrutura bidimensional formada por átomos de silício e alumínio, que se revezam nos vértices de hexágonos

Inicialmente, mapeamos a zona de Brillouin para várias amostragens de pontos  $\vec{k}$  a fim de determinar um conjunto mínimo de pontos que descreva bem as propriedades do sistema. Feito isso, produzimos um gráfico de energia do sistema em função da malha de pontos ( $n \times n \times 1$ ), gerados dentro do esquema Monkhorst-Pack. Tal gráfico, mostrado na figura 4.2a, mostra que uma malha  $21 \times 21 \times 1$  é suficiente e segura para representar as propriedades estruturais do sistema.

Além disso, calculamos a energia do sistema para vários parâmetros de rede  $e$ , através de um ajuste quadrático, escolhemos o que apresentou a menor energia, sendo de  $4,19 \text{ \AA}$ , como mostra a figura 4.2c.

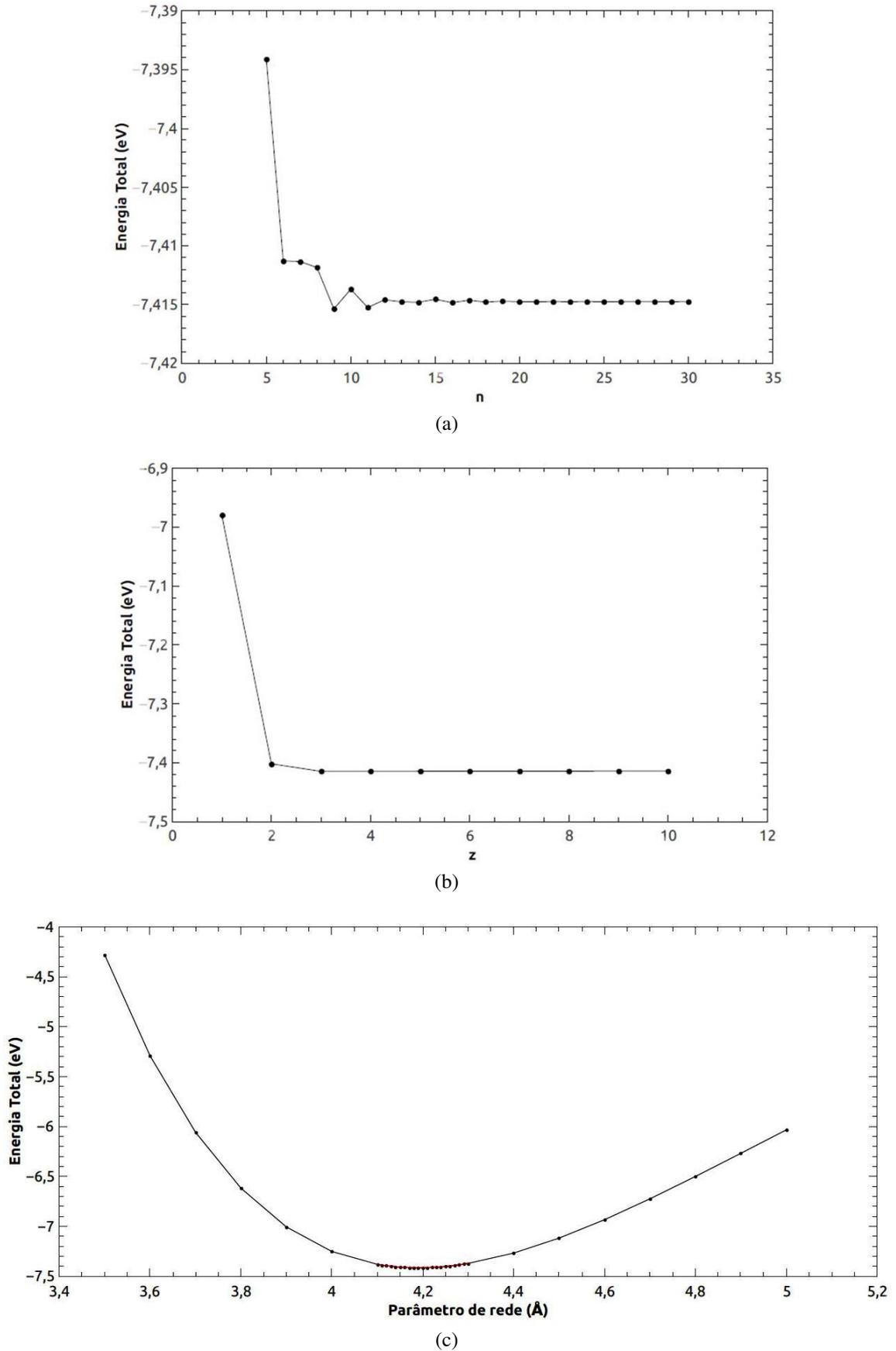


Figura 4.2 – (a) Energia total em função da dimensão  $n$  de uma malha de pontos  $\vec{k}$  do tipo  $n \times n \times 1$ . (b) Energia total do sistema em função de  $z$ . (c) Energia total versus o parâmetro de rede para o sistema *SiAl*.

Por fim, para evitar interações entre folhas sucessivas de *SiAl*, também calculamos a energia total para diferentes valores de  $z$ , sendo  $z$  a largura do vácuo por parâmetro de rede. Os resultados estão expressos no gráfico da figura 4.2b e mostram que o valor  $z = 6,0$ , ou seja, aproximadamente  $25 \text{ \AA}$  de vácuo, é suficiente para garantir a não interação entre as folhas de *SiAl*.

Tanto a dimensão da malha de pontos  $\vec{k}$ , quanto o tamanho do vácuo e o parâmetro de rede serão tomados como dados iniciais para a otimização das estruturas apresentadas nesse trabalho.

Com a estrutura devidamente otimizada, obtemos ligações planares com hibridação  $sp_2$  de tamanho igual a  $2,42 \text{ \AA}$ . Após a otimização da estrutura, calculamos as propriedades eletrônicas, ou seja, a densidade de estados (DOS - *Density of States*), a estrutura de bandas de energia, a transferência de carga e a densidade de carga parcial. A densidade de estados eletrônicos e a estrutura de bandas obtidas para o *SiAl* são mostradas nas figuras 4.3a e 4.3b, respectivamente.

A DOS mostra a densidade de estados de *spin up* (positiva) e *spin down* (negativa). Na figura 4.3 observamos uma simetria, o que indica spin total zero, portanto um material não magnético. Na estrutura de bandas, mostramos apenas os níveis de energia dos elétrons com *spin up*, sendo o *down* idêntico. Através da análise destes gráficos, podemos concluir que a estrutura *SiAl* é um semimetal, pois apresenta poucos estados disponíveis acima do nível de Fermi, que corresponde a energia zero nos gráficos.

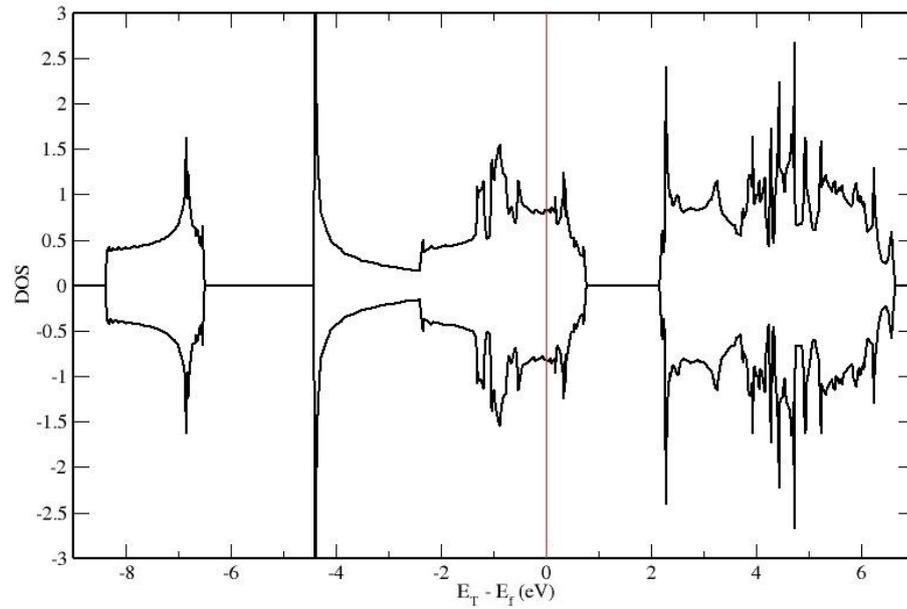
A energia de coesão calculada foi de  $E_c = 3,08 \text{ eV}$  e a energia formação foi de  $E_f = 0,86 \text{ eV}$ .

Por meio da análise de Bader, determinamos a transferência de carga entre os átomos do *SiAl* (Tabela 4.1). Como pode ser observado, a transferência se dá do átomo de alumínio para o átomo de silício, o que já era esperado devido à maior eletronegatividade do silício. Isso mostra que a ligação entre os átomos não é completamente covalente, apresentando também um caráter iônico.

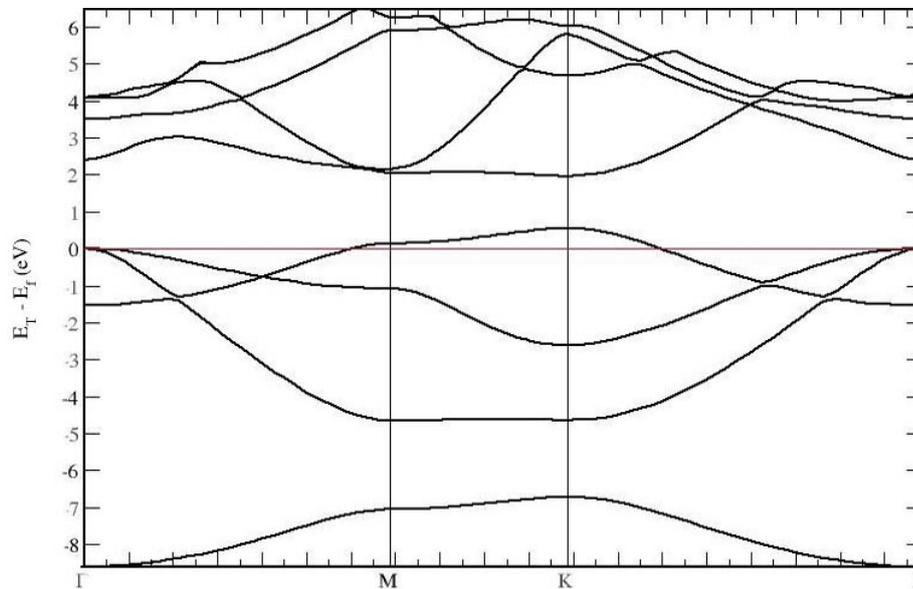
Si	Al	Al→Si
5,4749	1,5251	1,4749

Tabela 4.1 – Transferência de carga via análise de Bader para os átomos da célula unitária da estrutura *SiAl*. Observa-se que a ligação entre os átomos não é completamente covalente, apresentando também um caráter iônico.

Na figura 4.4, está mostrada a densidade de carga parcial representada por uma isosuperfície. A figura 4.4a mostra a contribuição dos estados situados no topo da banda de valência e a figura 4.4b mostra a contribuição dos estados que formam o fundo da banda de condução.



(a) DOS



(b) Bandas de energia

Figura 4.3 – DOS e bandas de energia - *SiAl*. A estrutura de bandas foi calculada seguindo o caminho de pontos  $\vec{k}s$  apresentado no apêndice A.1. Através da análise dos gráficos podemos concluir que o material é um semimetal.

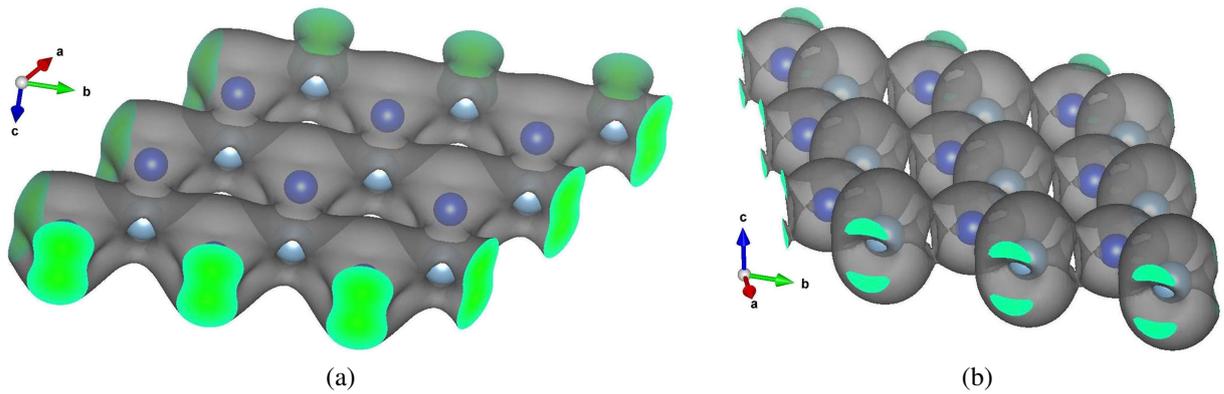


Figura 4.4 – Densidade de carga parcial para o sistema  $SiAl$ . (a) Contribuição do estado situado no topo da banda de valência: a carga se concentra sobre os átomos de silício devido a sua eletronegatividade. (b) Contribuição do estado que forma o fundo da banda de condução: devido à transferência de carga é de se esperar que a distribuição se concentre sobre os átomos de alumínio.

Note que, na figura 4.4a, a carga está mais concentrada sobre os átomos de silício (em azul escuro), o que pode ser explicado não só pelo fato de o silício possuir mais elétrons de valência que o alumínio, como também pela sua maior eletronegatividade, como dito anteriormente. Já na figura 4.4b vemos que ocorre o inverso, uma maior concentração nos átomos de alumínio, o que é esperado, já que estes perdem elétrons e a banda de condução é formada pelos estados vazios.

## 4.2 $b - SiAl$

O  $b - SiAl$  consiste no mesmo material  $SiAl$ , porém com *buckling*, como mostra a figura 4.5.

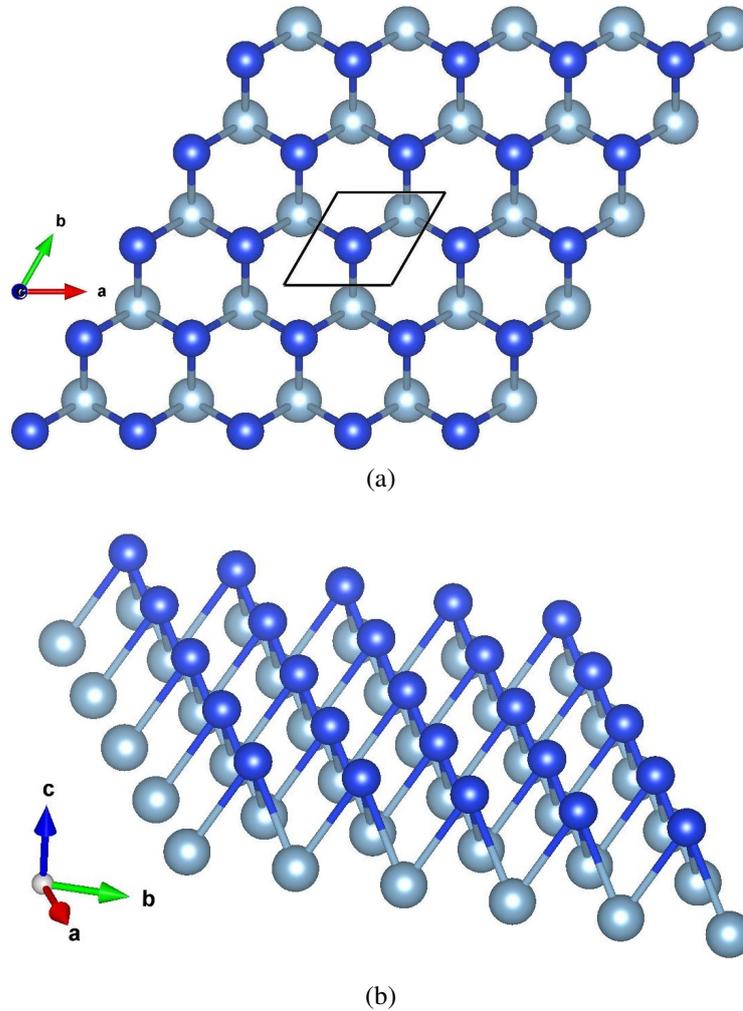


Figura 4.5 – Estrutura do  $b-SiAl$ . Mesmo material  $SiAl$ , porém com *buckling*. (a) Vista superior e (b) Vista lateral.

Repetimos a dimensão da malha de pontos  $\vec{k}$  e a largura do vácuo, utilizados na estrutura anterior e calculamos a energia total do sistema para vários *bucklings*, escolhendo o de menor energia (1, 16 Å). O gráfico visto na figura 4.6 mostra os resultados desse processo.

Com a estrutura otimizada, obtemos o valor de 2,70 Å para o parâmetro de rede e observamos que, devido ao *buckling*, a ligação entre os átomos se torna maior do que na estrutura plana, medindo 2,80 Å, com ângulos de 57,6° entre si. A energia de coesão também aumenta, valendo  $E_c = 3,42$  eV, ao contrário da energia de formação, cujo valor obtido, menor que os anteriores, é de  $E_f = 0,52$  eV. Tais resultados mostram que o *buckling* favorece a estabilidade da estrutura.

No que diz respeito às propriedades eletrônicas, obtemos os gráficos da figura 4.7, onde

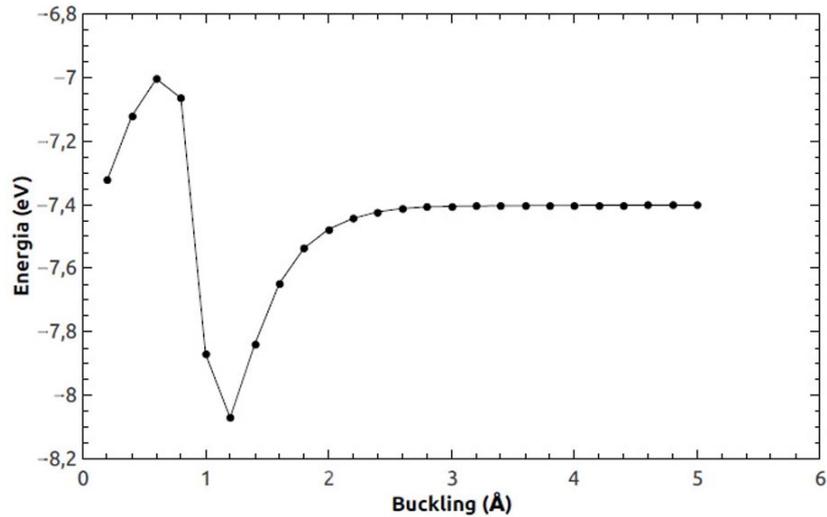


Figura 4.6 – Energia em função de alguns valores de *buckling* para a estrutura *b* – *SiAl*. O *buckling* escolhido foi aquele que apresentou menor energia total, sendo ele de 1,16 Å.

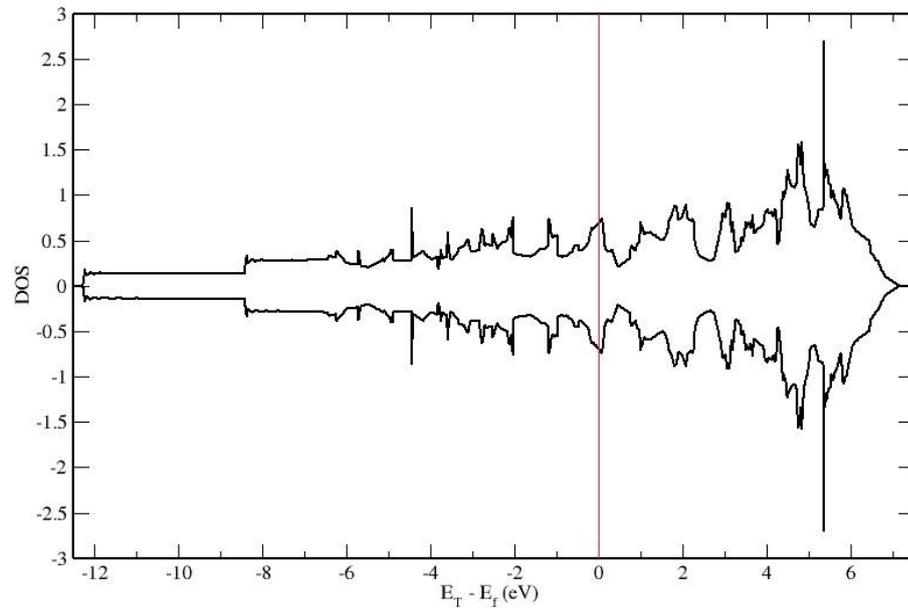
estão apresentadas a densidade eletrônica de estados e a estrutura de bandas de energia. A presença do *buckling* altera a estrutura de bandas de energia, que apresenta uma maior dispersão, caracterizando ligações covalentes mais fortes que no *SiAl*. A DOS não vai a zero acima do nível de Fermi, o que aproxima o material de um metal clássico.

A análise de Bader é apresentada na tabela 4.2. Novamente observamos uma transferência de carga do átomo de alumínio para o átomo de silício, porém bem menor do que no caso da estrutura *SiAl*. Isso ocorreu provavelmente devido à maior proximidade entre os átomos de mesmo elemento químico.

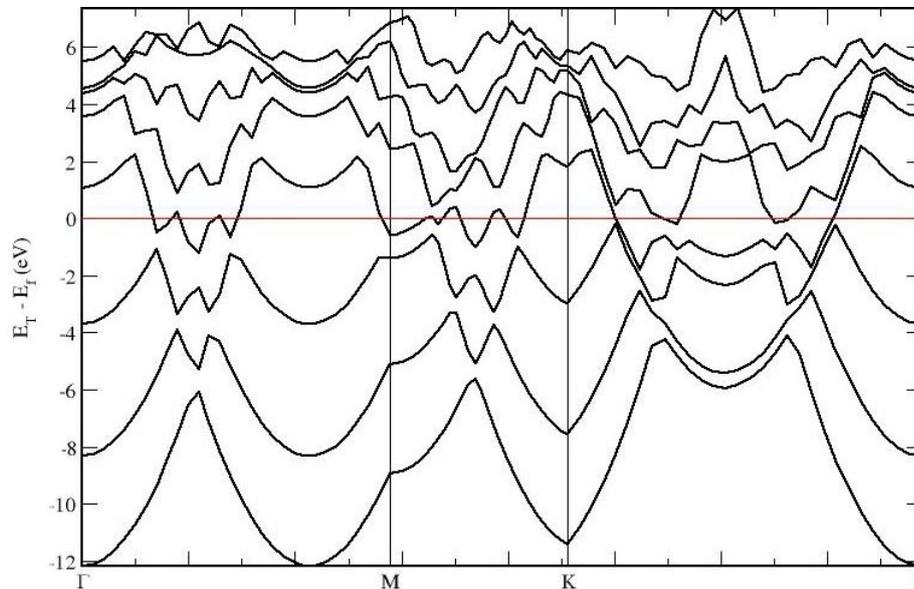
Si	Al	Al→Si
4,3334	2,6664	0,3334

Tabela 4.2 – Transferência de carga com a análise de Bader para os átomos da célula unitária da estrutura *b* – *SiAl*. A maior proximidade entre os átomos de um mesmo elemento químico diminuiu a transferência de carga que ocorreu do alumínio para o silício. Isso evidencia o caráter mais covalente da ligação.

A figura 4.8 mostra a contribuição do estado situado no topo da banda de valência e a contribuição do estado que forma o fundo da banda de condução. Observe que o fundo da banda de condução apresenta as mesmas características do topo banda de valência, com a densidade de carga localizada no plano dos átomos, indicando forte interação dos átomos de silício entre si e também dos átomos de alumínio entre si.



(a) DOS



(b) Bandas de energia

Figura 4.7 – DOS e bandas de energia do  $b-SiAl$ . A estrutura de bandas foi calculada seguindo o caminho de pontos  $k$ s apresentado no apêndice A.1. O material de aproxima de um metal semiclássico, com elevada dispersão nas bandas de energia, indicando uma ligação covalente mais forte.

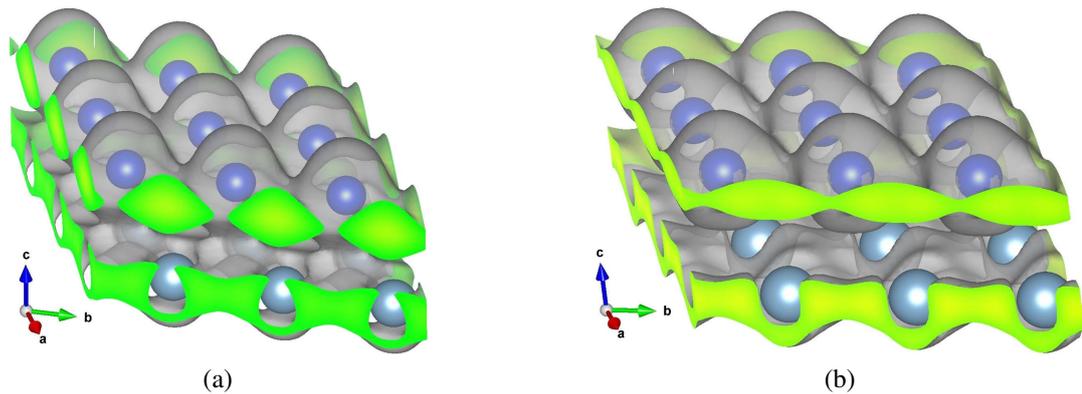


Figura 4.8 – Densidade de carga parcial para o sistema  $b - SiAl$ . (a) Contribuição do estado situado no topo da banda de valência e (b) Contribuição dos estado que forma o fundo da banda de condução. Pode-se observar a forte interação existente entre os átomos de silício entre si e também de alumínio entre si.

### 4.3 $h - Si_2Al_2$

O  $h - Si_2Al_2$  é um material semelhante ao  $SiAl$ , que possui não só ligações  $Si - Al$ , como também ligações  $Si - Si$  e  $Al - Al$  (Fig. 4.9). Para otimização, utilizamos uma célula retangular contendo dois átomos de silício e dois átomos de alumínio.

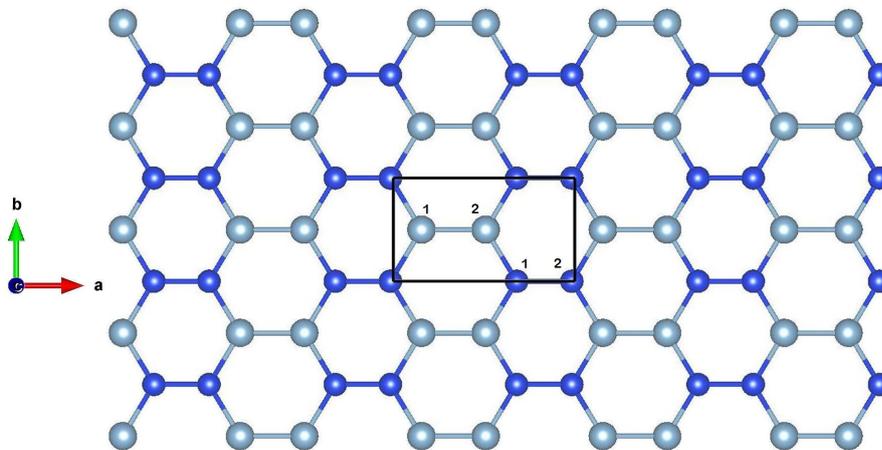


Figura 4.9 – Estrutura do  $h - Si_2Al_2$ . Material semelhante ao  $SiAl$ , que possui não só ligações  $Si - Al$ , como também ligações  $Si - Si$  e  $Al - Al$ . Durante a análise de Bader, foi atribuído ao átomo de alumínio 2 um volume maior que ao átomo de alumínio 1, gerando uma não homogeneidade na transferência de carga.

Inicialmente, o parâmetro de rede, a dimensão da malha de pontos  $\vec{k}$ , bem como a largura do vácuo utilizados foram os mesmos da estrutura  $SiAl$ . Os resultados da otimização mostraram que o tamanho da ligação  $Si - Al$  altera pouco, quando comparado ao obtido no material  $SiAl$ , aumentando apenas  $0,02 \text{ \AA}$ . A ligação  $Al - Al$  foi a que apresentou maior comprimento,  $2,58 \text{ \AA}$ , e a ligação  $Si - Si$ , a que apresentou o menor comprimento,  $2,22 \text{ \AA}$ , o que era esperado, já que o alumínio tem raio atômico maior que o silício.

Devido às mudanças no tamanho das ligações, os ângulos entre as ligações sofrem uma pequena alteração, sendo de  $118,4^\circ$  para o ângulo entre as ligações  $Si - Al$ . Já para os ângulos entre a ligação  $Si - Al$  e as ligações  $Si - Si$  e  $Al - Al$ , encontramos o valor de  $120,8^\circ$ .

No que diz respeito às energias de coesão  $E_c = 3,12$  eV, e formação  $E_f = 0,82$  eV, todas apresentaram uma alteração de  $0,04$  eV, quando comparadas ao material  $SiAl$ , sendo o  $h - Si_2Al_2$  mais coeso e com menor energia de formação.

A densidade de estados e as bandas de energia estão representadas nos gráficos da figura 4.11. Observe que o  $h - Si_2Al_2$  é um semimetal.

Através da análise de Bader (Tabela 4.3) verificamos que a transferência de carga se dá dos átomos de alumínio para os átomos de silício, sendo menor do que nas estruturas anteriores e não ocorrendo de forma homogênea. Isso aconteceu devido ao fato de a análise de Bader atribuir um volume maior ao átomo de alumínio 2, ocasionando uma diferença na distribuição da carga.

Si		Al	
1	2	1	2
5,0032	5,0456	1,8170	2,1342

Tabela 4.3 – Análise de Bader para os átomos da célula unitária da estrutura  $h - Si_2Al_2$ . A transferência de carga se dá dos átomos de alumínio para os átomos de silício, sendo menor do que nas estruturas anteriores e não ocorrendo de forma homogênea.

As figuras a seguir mostram a contribuição do estado do topo da banda de valência e do estado que forma o fundo da banda de condução.

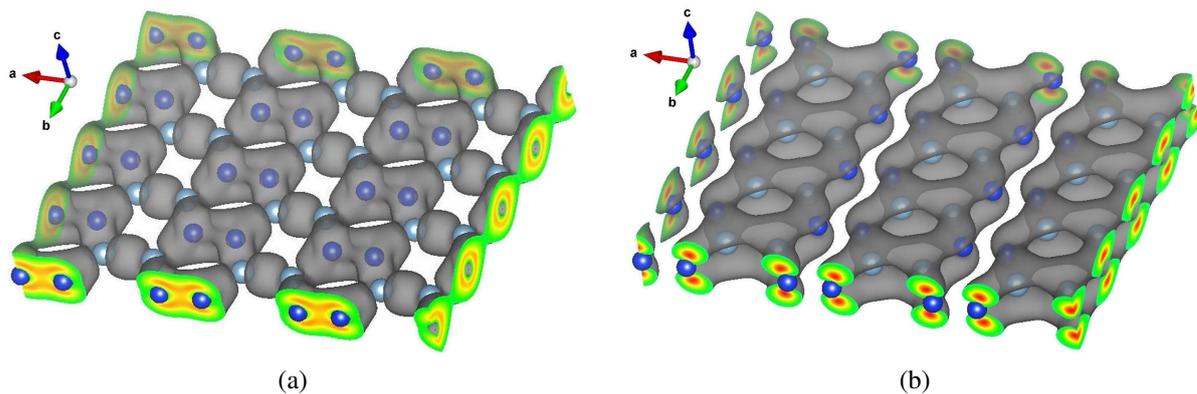
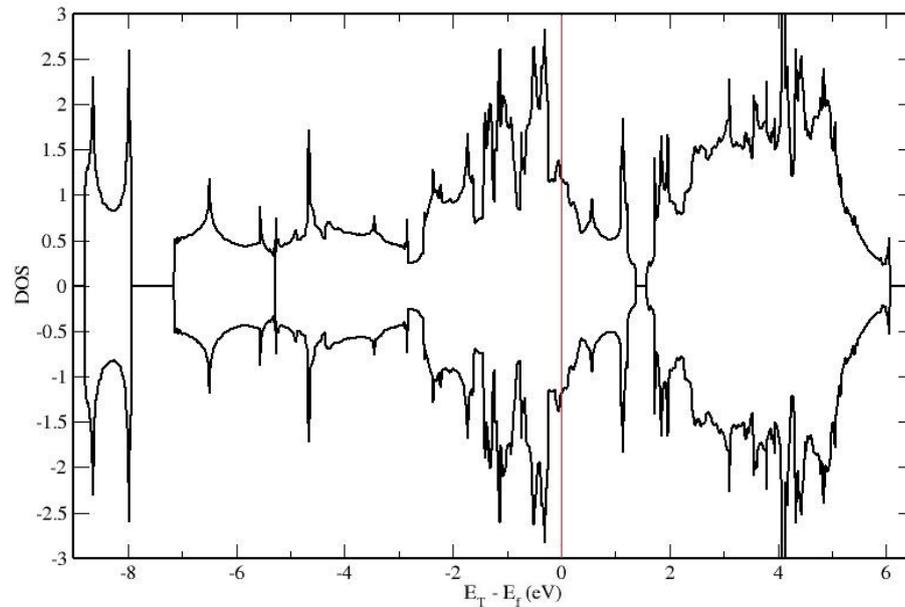


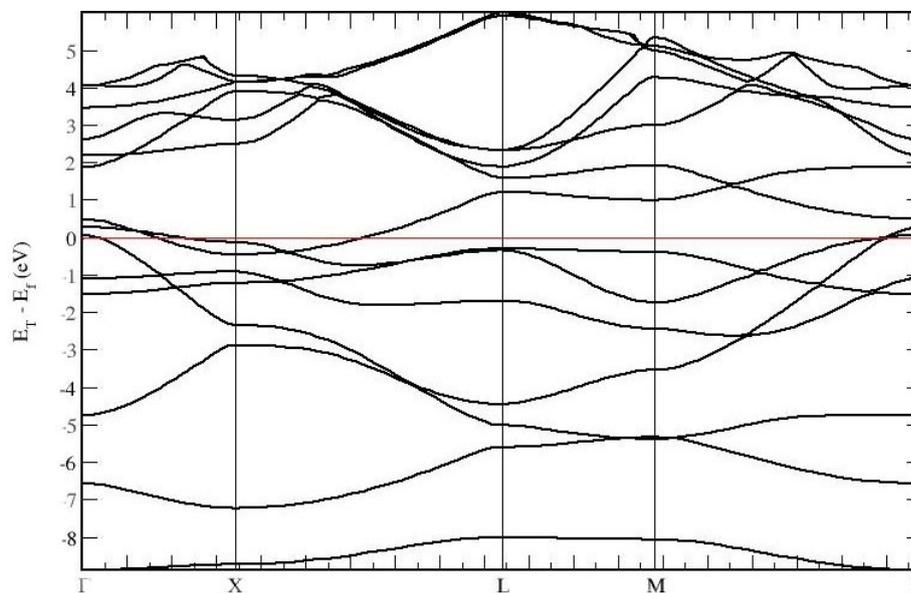
Figura 4.10 – Densidade de carga parcial para o sistema  $h - Si_2Al_2$ . (a) Contribuição do estado situado no topo da banda de valência: Formado por ligações  $\sigma$  do tipo  $Si - Si$  e  $Al - Al$ , e (b) Contribuição do estado que forma o fundo da banda de condução: Formado por ligações  $\pi$  do tipo  $Si - Al$  e também  $Al - Al$  que se estendem em trilhas bem definidas, indicando um suposto "caminho de condução".

Note que, na figura 4.10b, o topo da banda de valência é formado por ligações  $\sigma$  do tipo  $Si - Si$  e  $Al - Al$ , ficando mais concentrada entre os átomos de silício. O fundo da banda

de condução é formado por ligações  $\pi$  do tipo  $Si - Al$  e também  $Al - Al$  que se estendem em trilhas bem definidas, indicando um suposto "caminho de condução" para esse material. Tal resultado é bem promissor, podendo ser base para pesquisas posteriores.



(a) DOS



(b) Bandas de energia

Figura 4.11 – DOS e bandas de energia do  $h - Si_2Al_2$ . A estrutura de bandas foi calculada seguindo o caminho de pontos  $\vec{k}$ s apresentado no apêndice A.2. O material é um semimetal.

## 4.4 *SiHAl*

De posse dos resultados obtidos para o *SiAl*, investigamos a influência da adsorção de átomos de hidrogênio na estrutura, estando um hidrogênio localizado acima de um átomo de silício e o outro hidrogênio abaixo do outro átomo de silício. Após a otimização, a estrutura, antes hexagonal, tornou-se quadrada com *buckling*, como mostra a figura 4.12.

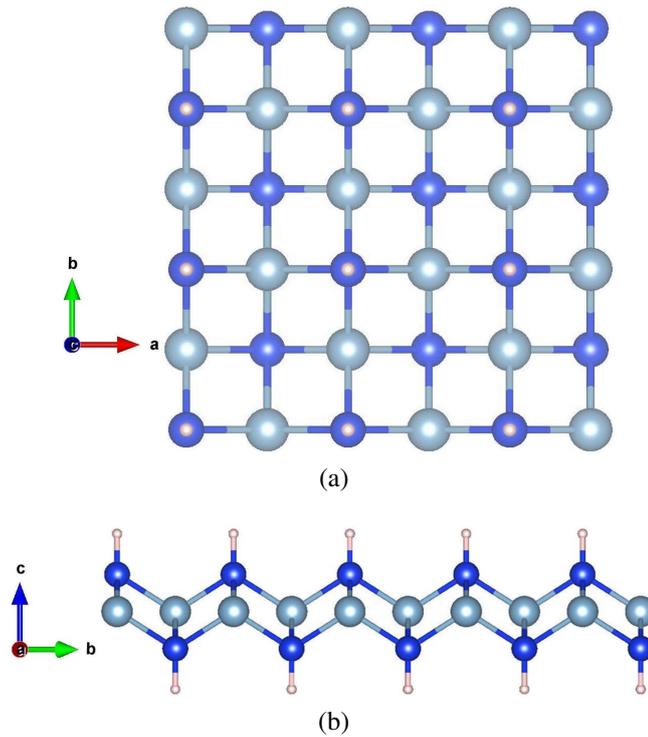


Figura 4.12 – Estrutura do *SiHAl*. A estrutura, antes hexagonal, tornou-se quadrada com *buckling*. (a) Vista superior e (b) Vista lateral.

Os parâmetros utilizados foram os mesmos do *SiAl* e otimizamos o parâmetro de rede, que forneceu um valor de  $4,24 \text{ \AA}$ . A presença do hidrogênio ocasionou *buckling* na estrutura, de forma que a distância entre os planos de átomos de silício calculada foi de  $2,72 \text{ \AA}$ , aproximadamente. A ligação entre o silício e o alumínio quase não sofreu alteração em seu tamanho quando comparada a estrutura plana quadrada, sendo de  $2,52 \text{ \AA}$ . Já a ligação entre o silício e o hidrogênio apresentou  $1,49 \text{ \AA}$  de tamanho. Os ângulos entre as ligações *Si – Al* e as ligações *Si – H* foi de  $122,7^\circ$ . A energia de coesão calculada foi de  $E_c = 3,21 \text{ eV}$  e a energia de formação foi de  $E_f = 0,09 \text{ eV}$ .

Analisando a densidade de estados e as bandas de energia, a presença do hidrogênio alterou significativamente o caráter metálico do material, tornando-o um suposto semimetal de gap zero, já que apresenta uma estrutura semelhante ao cone de Dirac no grafeno, como se pode ver na figura 4.16(a).

Para a transferência de carga, a análise de Bader forneceu os dados apresentados na tabela 4.4. Observa-se que a transferência se dá dos átomos de alumínio para os átomos de silício

e hidrogênio. Observa-se que apesar da ligação ser entre silício e hidrogênio, há também uma transferência de carga do alumínio para o hidrogênio.

Si	Al	H	Al→Si	Al→H
5,2056	1,3212	1,4732	1,2056	0,4732

Tabela 4.4 – Transferência de carga com a análise de Bader para os átomos da célula unitária da estrutura  $SiHAl$ . apesar da ligação ser entre silício e hidrogênio, há também uma transferência de carga do alumínio para o hidrogênio.

As densidades de carga parcial, representadas na figura 4.13, mostram que o estado no topo da banda de valência indica, assim como no  $b - SiAl$ , uma forte interação dos átomos de silício entre si, e o estado no hidrogênio, no fundo da banda de condução, é altamente localizado, não contribuindo na condução do material.

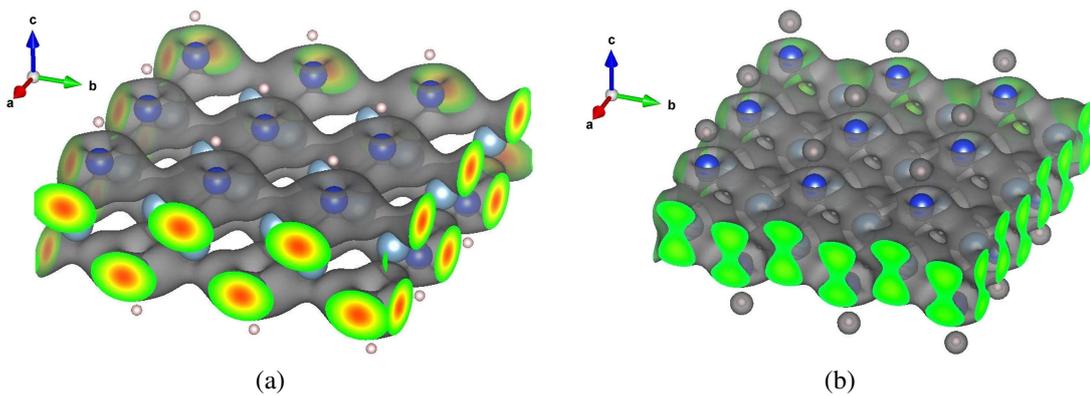
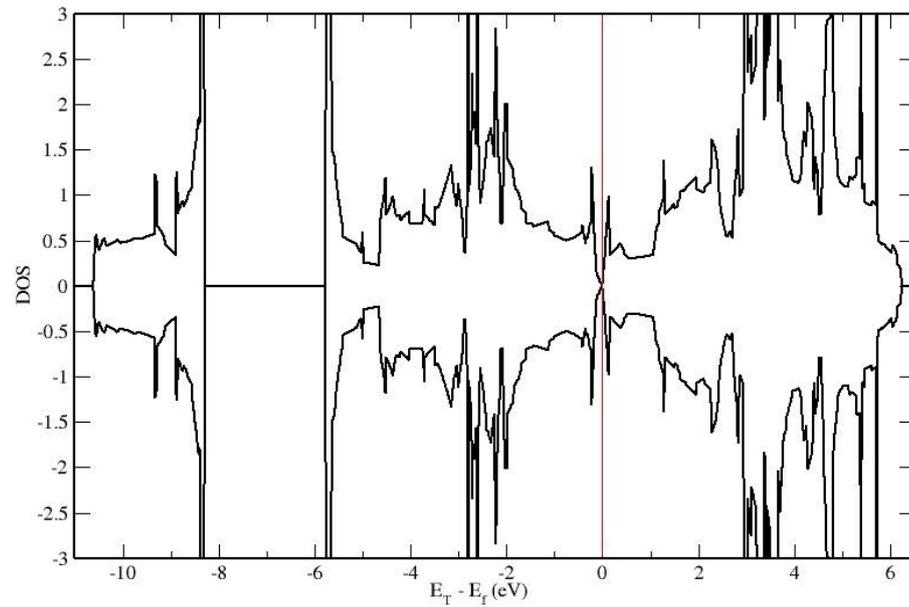
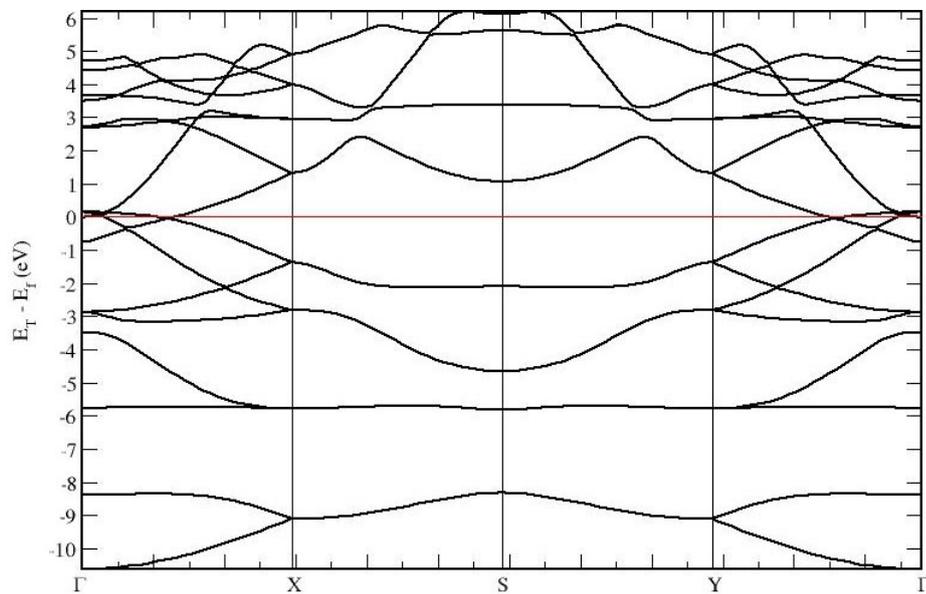


Figura 4.13 – Densidade de carga parcial para o sistema  $SiHAl$ . (a) Contribuição do estado situado no topo da banda de valência: Exibe uma forte interação dos átomos de silício entre si, e (b) Contribuição do estado que forma o fundo da banda de condução: o estado no hidrogênio é altamente localizado, não contribuindo na condução do material.



(a) DOS



(b) Bandas de energia

Figura 4.14 – DOS e bandas de energia do *SiHAl*. A estrutura de bandas foi calculada seguindo o caminho de pontos  $k$ s apresentado no apêndice A.3. A presença do hidrogênio alterou significativamente o caráter metálico do material, tornando-o um suposto semimetal de gap zero.

## 4.5 $q - SiAl$

Visto que, devido a adsorção de hidrogênio, a estrutura se tornou quadrada, resolvemos investigar uma estrutura bidimensional formada de átomos de silício e alumínio, que se revezam em vértices de quadrados. A essa estrutura chamamos  $q - SiAl$ . A célula unitária utilizada para otimização foi também quadrada contendo dois átomos de cada espécie, como mostra a figura 4.15.

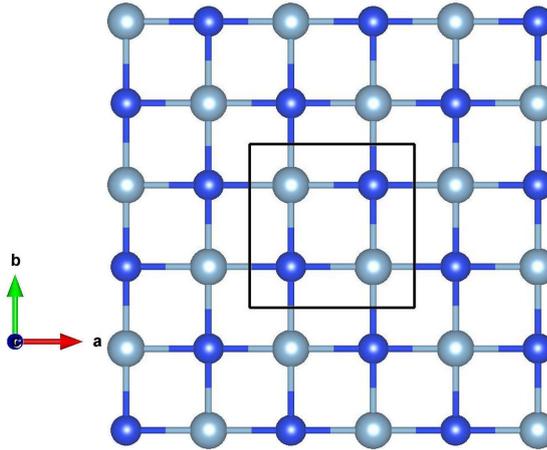


Figura 4.15 – Estrutura do  $q - SiAl$ . A célula unitária utilizada para otimização foi também quadrada contendo dois átomos de cada espécie.

Utilizamos a mesma dimensão da malha de pontos  $\vec{k}$  e a mesma largura de vácuo das estruturas anteriores, porém otimizamos o parâmetro de rede, que forneceu  $5,03 \text{ \AA}$  como resultado. Tal aumento no parâmetro de rede aconteceu devido as deformações sofridas pelas ligações na estrutura. O tamanho da ligação obtido foi de  $2,51 \text{ \AA}$  e o ângulo entre as ligações permaneceu  $90^\circ$ , mesmo após a otimização. A energia de coesão obtida foi de  $E_c = 3,04 \text{ eV}$  e a energia de formação  $E_f = 0,90 \text{ eV}$ .

Quanto às propriedades eletrônicas do material, de acordo com os gráficos da figura 4.17, que exibem a densidade de estados e as bandas de energia, podemos classificar o  $q - SiAl$  como um metal.

Ao fazermos a análise de Bader (Tabela 4.5), notamos que ocorreu uma transferência de carga do alumínio para o silício com valor próximo ao obtido na estrutura hexagonal.

Si	Al	Al→Si
5,3435	1,6565	1,3435

Tabela 4.5 – Transferência de carga com a análise de Bader para os átomos da célula unitária da estrutura  $q - SiAl$ . A transferência de carga do alumínio para o silício com valor próximo ao obtido na estrutura hexagonal.

Como os orbitais ficam bastante deformados nesse material, ocorre uma elevada dispersão

na estrutura de bandas, o que explica o fato das isosuperfícies de carga parcial serem semelhantes (Fig. 4.17).

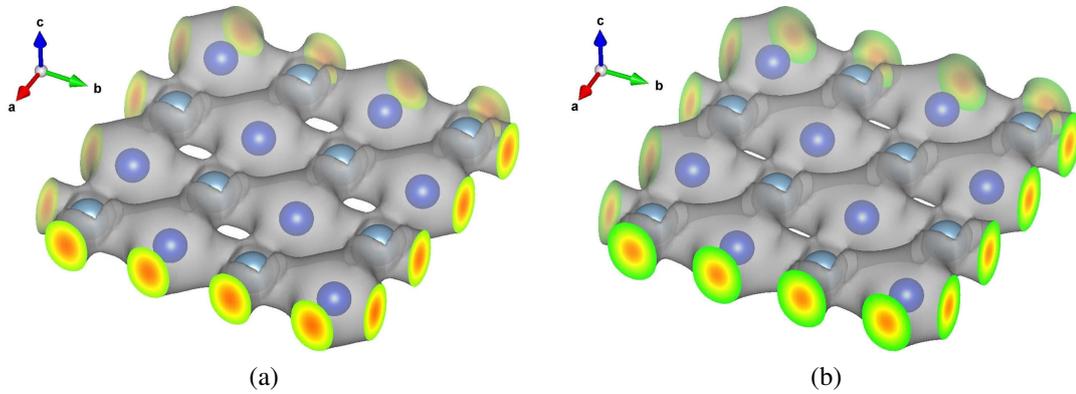
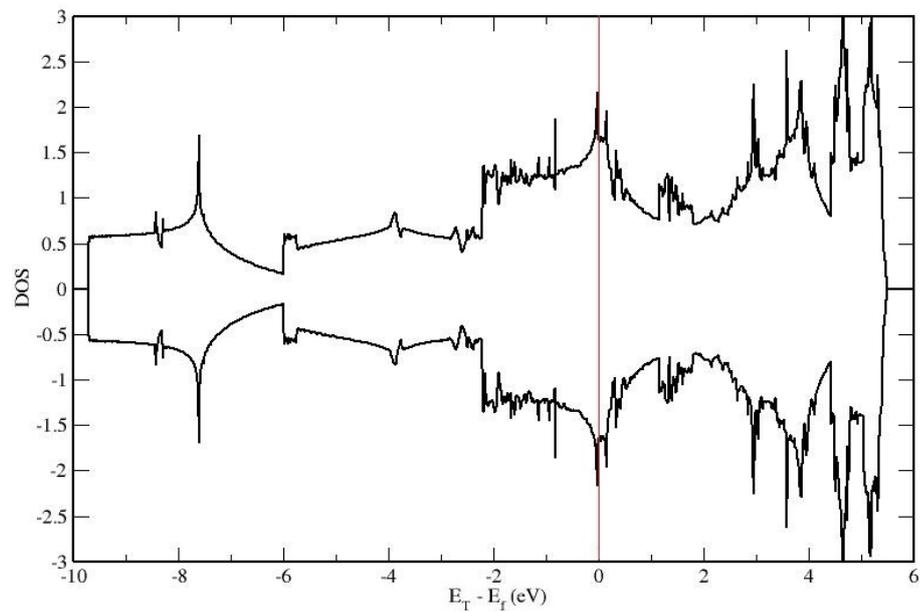
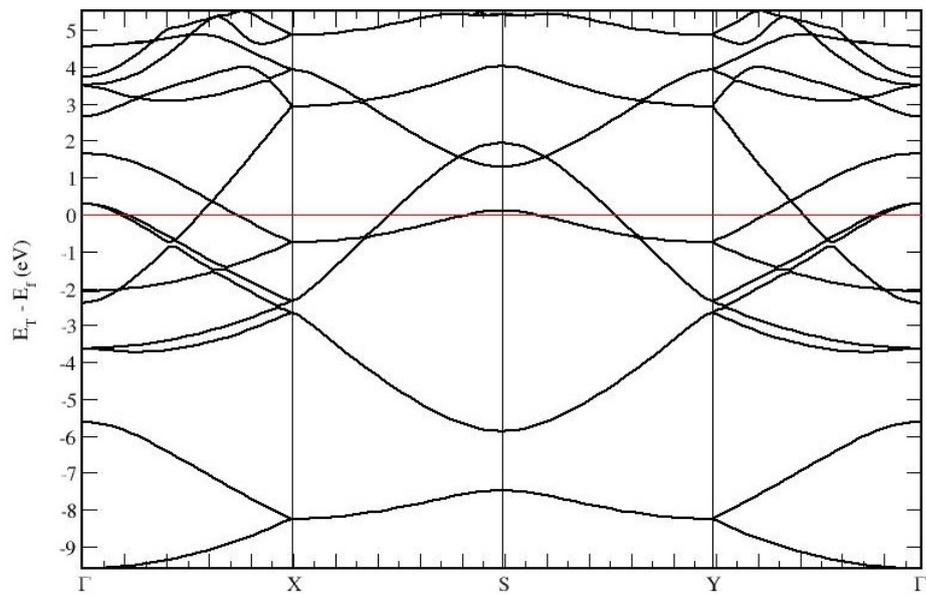


Figura 4.16 – Densidade de carga parcial para o sistema  $q - SiAl$ . A elevada dispersão na estrutura de bandas explica o fato das isosuperfícies de carga parcial serem semelhantes. (a) Contribuição dos estados situados no topo da banda de valência e (b) Contribuição dos estados que formam o fundo da banda de condução.



(a) DOS



(b) Bandas de energia

Figura 4.17 – Dos e bandas de energia do  $q-SiAl$ . A estrutura de bandas foi calculada seguindo o caminho de pontos  $\vec{k}$ s apresentado no apêndice A.3. podemos classificar o  $q-SiAl$  como um metal.

## 4.6 $c - SiAl$

Ainda utilizando da ideia de ligações perpendiculares entre si, investigamos o  $c - SiAl$ , que seria um material tridimensional composto de átomos de silício e alumínio que se revezam nos vértices de cubos, como ilustrado na figura 4.18.

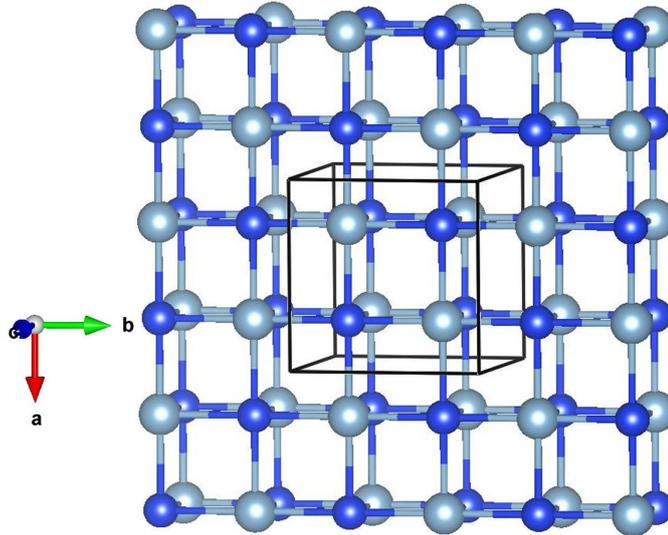


Figura 4.18 – Estrutura do  $c - SiAl$ . Utilizamos uma célula cúbica com oito átomos, quatro de cada tipo.

Utilizamos uma célula cúbica com oito átomos, quatro de cada tipo. A malha de pontos  $\vec{k}$  utilizada foi de  $11 \times 11 \times 11$ , gerada segundo o esquema Monkhorst-Pack, e o parâmetro de rede foi otimizado, obtendo-se o valor de  $5,22 \text{ \AA}$ , valor próximo ao obtido na estrutura quadrada. O tamanho da ligação obtido foi de  $2,61 \text{ \AA}$  e o ângulo entre as ligações permaneceu  $90^\circ$  mesmo após otimização. Encontramos o valor de  $E_c = 3,66 \text{ eV}$  para a energia de coesão e o valor de  $E_f = 0,28 \text{ eV}$  para a energia de formação, ou seja, a estrutura tridimensional com ligações perpendiculares entre si é mais favorável do que a bidimensional com as mesmas características.

A densidade de estados e as bandas de energia foram calculadas e estão apresentadas na figura 4.19. Podemos concluir que o  $c - SiAl$  é um metal.

A transferência de carga foi determinada pela análise de Bader (Tabela 4.6) e exibiu o maior valor dentre os materiais estudados. Dessa forma, podemos dizer também que o  $c - SiAl$  é o material com as ligações menos covalentes dentre os analisados.

Si	Al	Al→Si
5,5058	1,4915	1,5058

Tabela 4.6 – Transferência de carga com a análise de Bader para os átomos da célula unitária da estrutura  $c - SiAl$ . O  $c - SiAl$  é o material com as ligações menos covalentes dentre os analisados.

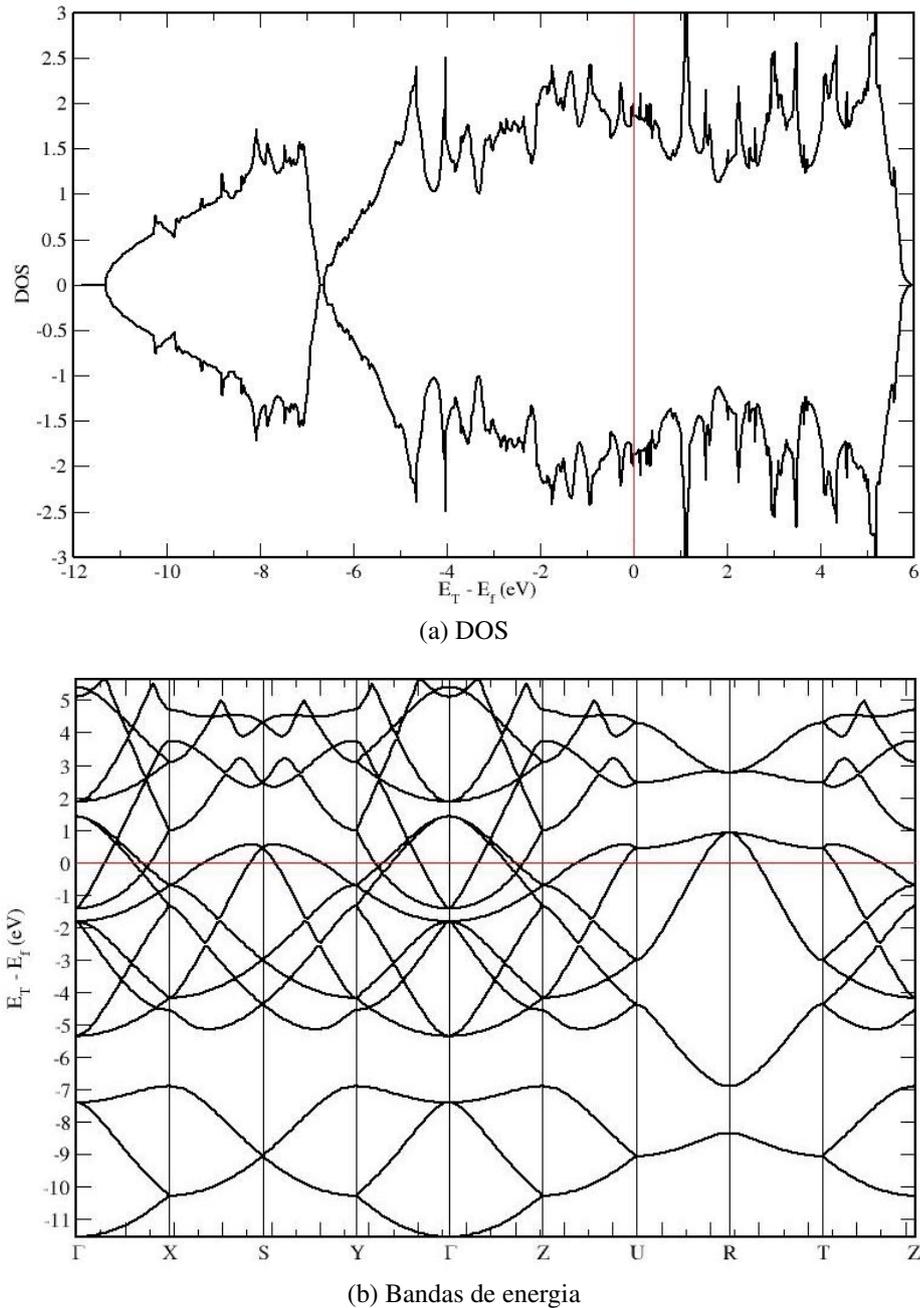


Figura 4.19 – DOS e bandas de energia - *c* – *SiAl*. A estrutura de bandas foi calculada seguindo o caminho de pontos *ks* apresentado no apêndice A.5. O *c* – *SiAl* é um metal.

Assim como no  $q - SiAl$ , a estrutura de bandas do  $c - SiAl$  apresenta uma elevada dispersão devido à deformação dos orbitais, fazendo com que as isosuperfícies do topo da banda de valência e do fundo da banda de condução sejam semelhantes.

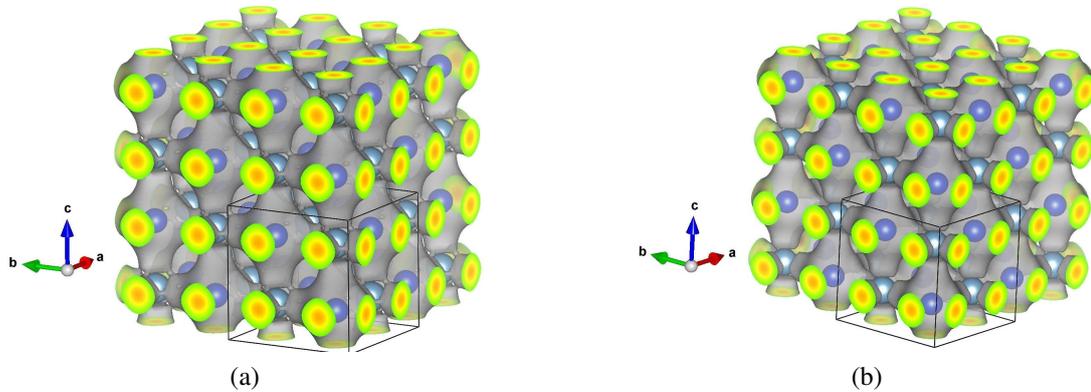


Figura 4.20 – Densidade de carga parcial para o sistema  $c - SiAl$ . devido à deformação dos orbitais, fazendo com que as isosuperfícies do topo da banda de valência e do fundo da banda de condução sejam semelhantes. (a) Contribuição do estado situado no topo da banda de valência e (b) Contribuição do estado que forma o fundo da banda de condução.

## 4.7 $z - SiAl$

O  $z - SiAl$  consiste em átomos de silício e alumínio arranjados numa estrutura do tipo *zincblende*<sup>1</sup>.

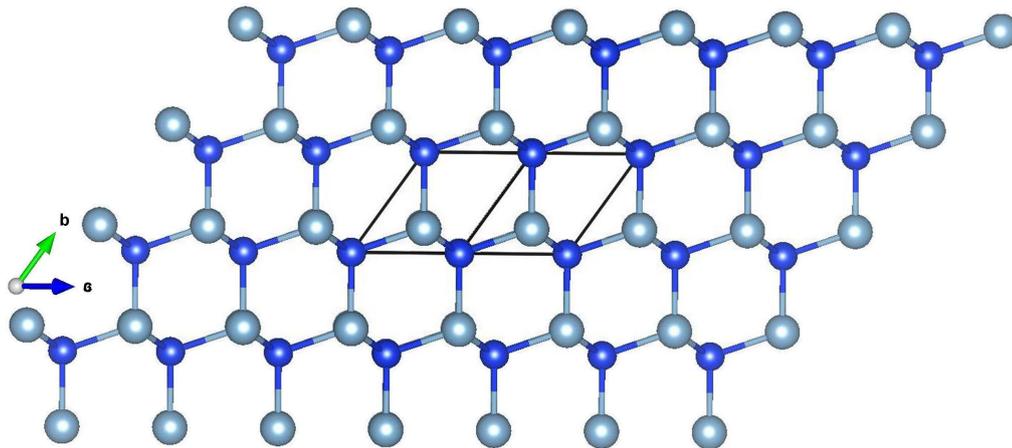


Figura 4.21 – Estrutura do  $z - SiAl$ . Consiste em átomos de silício e alumínio arranjados numa estrutura do tipo *zincblende*

Utilizamos uma célula unitária contendo dois átomos de cada elemento e uma malha de pontos  $\vec{k}$ ,  $11 \times 11 \times 11$ , gerada segundo o esquema Monkhorst-Pack. O parâmetro de rede

<sup>1</sup>*Zincblend* (Blenda de Zinco ou Esfalerita) é uma estrutura que possui números iguais de íons de zinco e enxofre distribuídos em uma rede de diamante, de tal forma que cada um tem quatro do tipo oposto como vizinhos mais próximo [66]

encontrado após a otimização foi de 4,06 Å, o tamanho das ligações obtidas, de 2,48 Å e o ângulo entre as ligações foi de 109,5°. A energia de coesão apresentou o valor de 3,56 eV e a energia de formação de  $E_f = 0,38$  eV.

A densidade de estados e a estrutura de bandas calculadas (figura 4.23) são semelhantes às de outros materiais com a mesma estrutura *zincblende*. A forma e a degenerescência no ponto  $\Gamma$  são características comuns às bandas de materiais que possuem esse tipo de estrutura [67–69]. Observa-se também que o  $z - SiAl$  se trata de um semimetal.

A transferência de carga feita através da análise de Bader é mostrada na tabela 4.7, apresentando valor próximo aos dos materiais anteriores.

Si	Al	Al→Si
5,4589	1,5411	1,4589

Tabela 4.7 – Transferência de carga com a análise de Bader para os átomos da célula unitária da estrutura  $z - SiAl$ . A transferência apresentou valor próximo aos dos materiais anteriores.

Na figura 4.22, apresentamos as isosuperfícies de carga parcial do topo da banda de valência e do fundo da banda de condução. A semelhança entre elas se deve ao fato de vários estados se encontrarem em ambas as bandas.

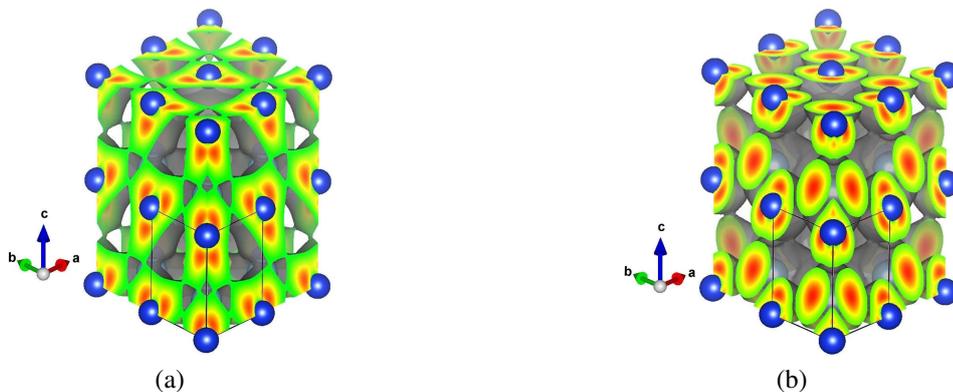
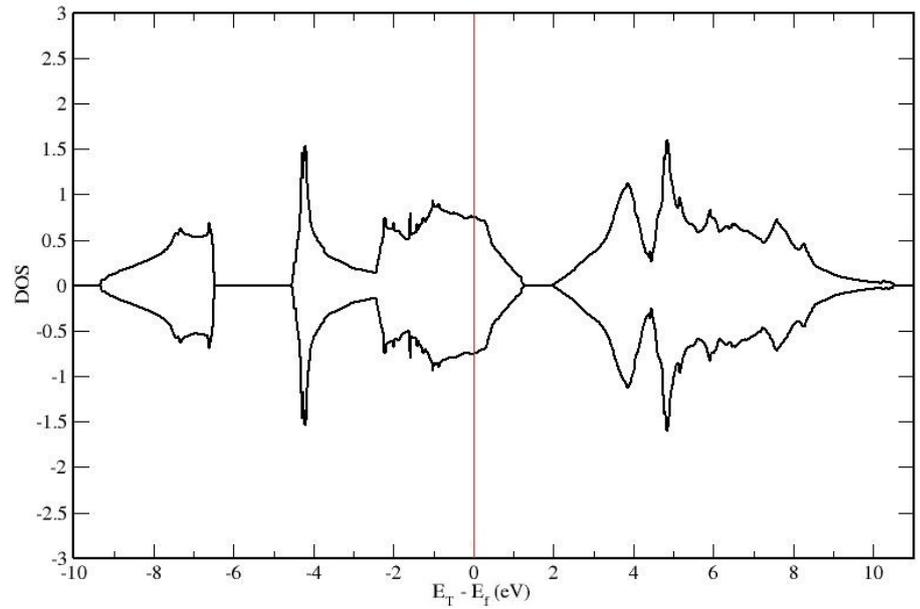
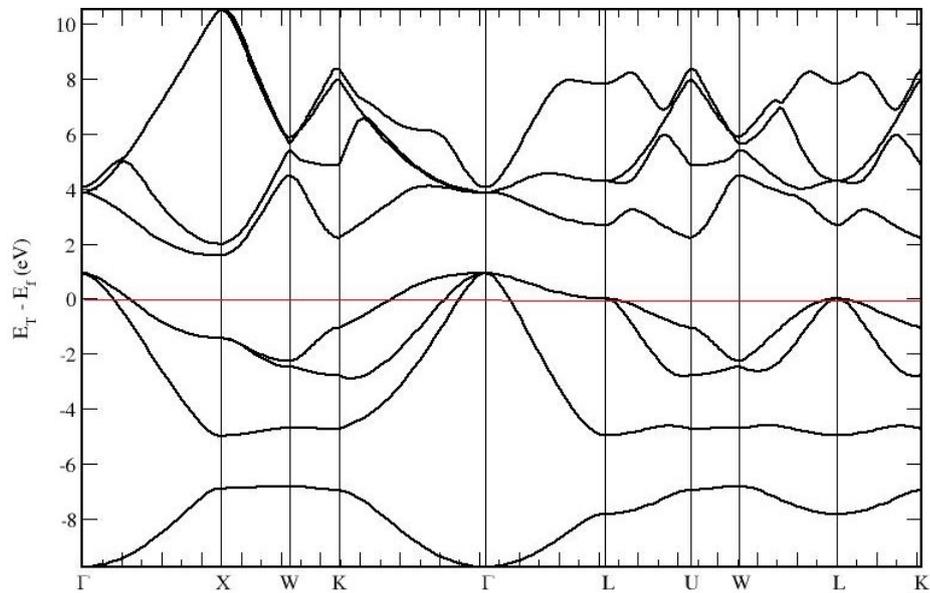


Figura 4.22 – Densidade de carga parcial para o sistema  $z - SiAl$ . A semelhança entre elas se deve ao fato de vários estados se encontrarem em ambas as bandas (a) Contribuição do estado situado no topo da banda de valência e (b) Contribuição do estado que forma o fundo da banda de condução.



(a) DOS



(b) Bandas de energia

Figura 4.23 – DOS e bandas de energia -  $z$  -  $SiAl$ . A estrutura de bandas foi calculada seguindo o caminho de pontos  $ks$  apresentado no apêndice A.6. O  $z$  -  $SiAl$  se trata de um semimetal.

## 4.8 $w - SiAl$

Montamos uma estrutura do tipo wurtzita<sup>2</sup> utilizando silício e alumínio, com uma célula unitária de quatro átomos. O parâmetro de rede obtido após a otimização foi de 4,06 Å. Utilizamos a mesma dimensão da malha de pontos  $\vec{k}$  do material anterior. Os tamanhos obtidos para ligações foram de 2,49 Å e 2,47 Å e o ângulo entre elas, de 108,8°. As energias de coesão e formação obtidas foram próximas às encontradas para o  $z - SiAl$ , sendo de  $E_c = 3,54$  eV e  $E_f = 0,40$  eV, respectivamente.

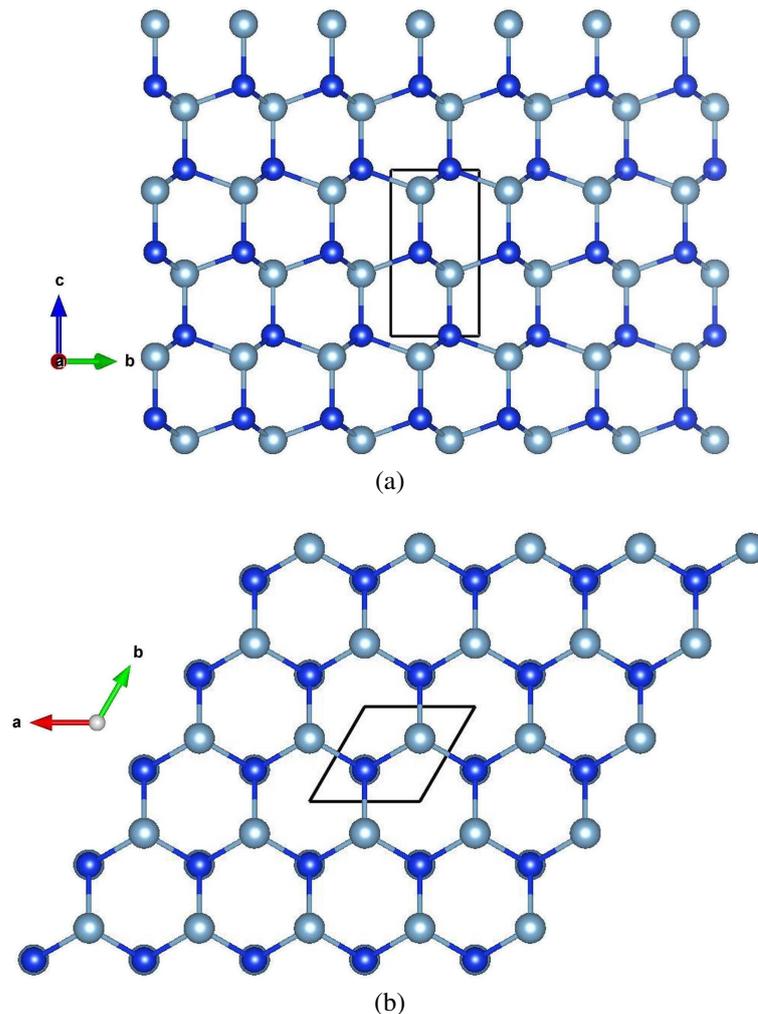


Figura 4.24 – Estrutura do  $w - SiAl$ . Estrutura do tipo wurtzita composta de silício e alumínio.

Através da análise da densidade de estados e das bandas de energia, construímos os gráficos da figura 4.25. A estrutura de bandas de energia encontrada é semelhante às de outros materiais com a estrutura wurtzita[68, 70]. Observa-se que o  $w - SiAl$  é um semimetal.

A análise de Bader também mostrou uma transferência de carga próxima a da obtida no material anterior.

<sup>2</sup>A wurtzita consiste em uma *estrutura de empacotamento hexagonal denso* (hcp), que nada mais é que duas redes de Bravais hexagonais simples interpenetradas, deslocadas uma em relação a outra. [66]

Si	Al	Al→Si
5,4856	1,5144	1,4856

Tabela 4.8 – Transferência de carga com a análise de Bader para os átomos da célula unitária da estrutura  $w - SiAl$ . A transferência ocorreu do alumínio para o silício, mostrando que a ligação não é completamente covalente.

Como vários níveis transitam em ambas bandas de condução e valência é de se esperar que, assim como no  $b - SiAl$ , as isosuperfícies de carga parcial sejam semelhantes.

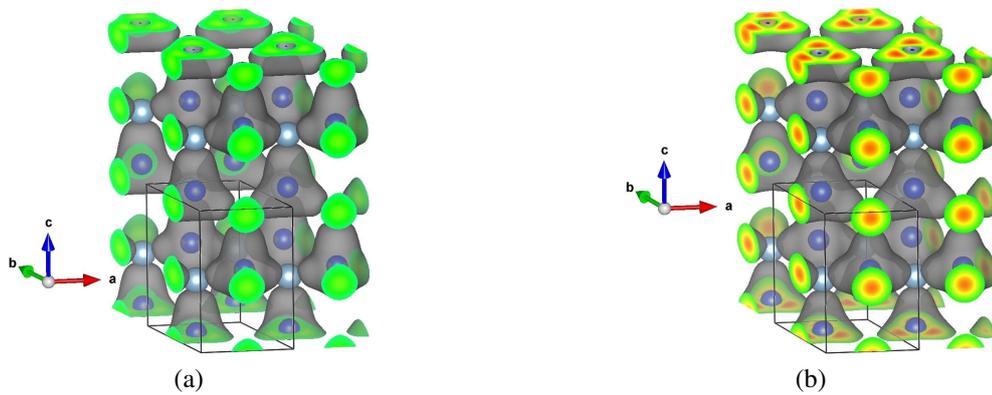
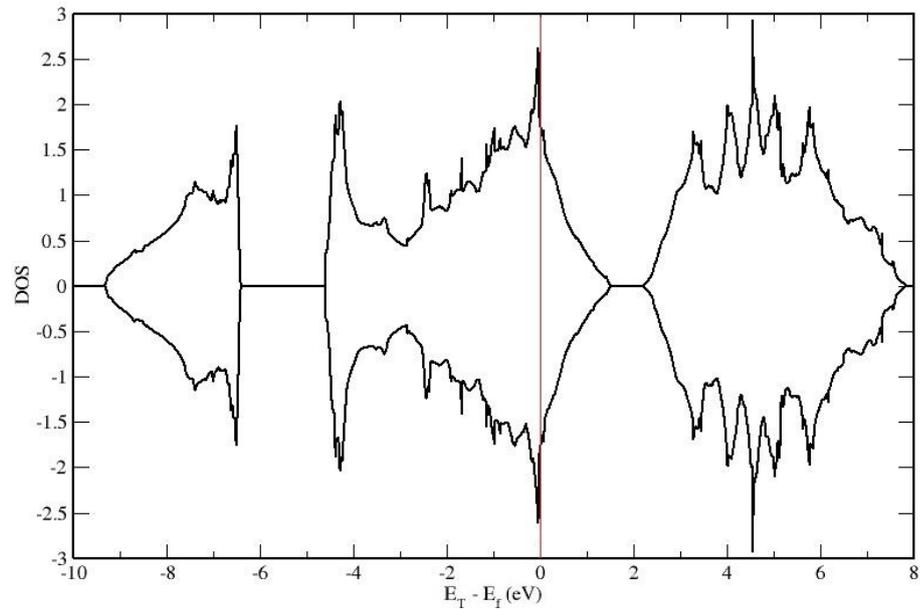
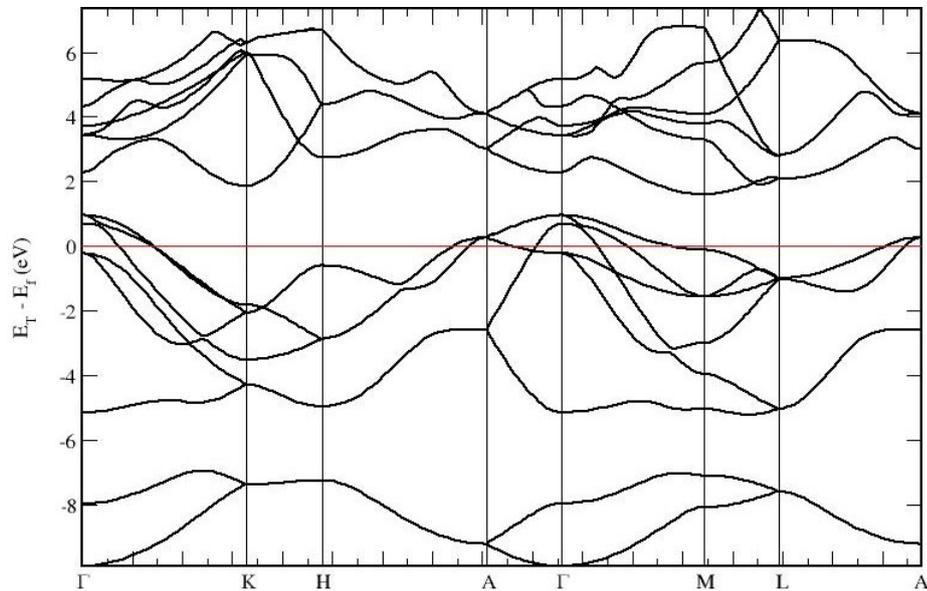


Figura 4.26 – Densidade de carga parcial para o sistema  $w - SiAl$ . Como vários níveis se encontram em ambas bandas de condução e valência as isosuperfícies de carga parcial são semelhantes. (a) Contribuição dos estados situados no topo da banda de valência e (b) Contribuição dos estados que formam o fundo da banda de condução.



(a) DOS



(b) Bandas de energia

Figura 4.25 – DOS e bandas de energia -  $w$  -  $SiAl$ . A estrutura de bandas foi calculada seguindo o caminho de pontos  $k$ s apresentado no apêndice A.4. A estrutura de bandas de energia encontrada é semelhante às de outros materiais com a estrutura wurtzita. Observa-se que o  $w$  -  $SiAl$  é um semimetal.

## 5 CONCLUSÃO

No presente trabalho, investigamos novos materiais compostos de silício e alumínio arranjados em diferentes estruturas. Analisamos suas propriedades estruturais e eletrônicas, tais como o tamanho das ligações e ângulo entre elas, parâmetro de rede, energias de coesão e formação, densidade de estados, estrutura de bandas, além de transferência e densidade de carga. Os resultados obtidos estão contidos resumidamente na Tabela Comparativa, presente no apêndice B.

Podemos observar que a presença de um *buckling* na estrutura diminui consideravelmente seu parâmetro de rede, indo de 4,19 Å, no *SiAl*, para 2,70 Å, no *b – SiAl*. No entanto, se este *buckling* é causado pela adsorção de átomos de hidrogênio, o parâmetro de rede aumenta para 4,24 Å. O *q – SiAl* e o *c – SiAl* apresentaram os maiores parâmetros de rede, sendo de 5,03 Å e 5,22 Å, respectivamente, o que era esperado devido à deformação sofrida pelas ligações na estrutura que formam ângulos retos em ambas os casos. Para o *z – SiAl* e o *w – SiAl*, o parâmetro de rede encontrado foi de 4,06 Å, para os dois materiais, valor próximo ao obtido para o *SiAl*.

No que diz respeito às energias de coesão, todos os materiais estudados apresentaram valores entre 3,04 eV e 3,66 eV, sendo que a menor energia pertence ao *q – SiAl* e a maior, ao *c – SiAl*. Tais valores correspondem, em média, a 60% da energia de coesão de materiais já estudados, também compostos de silício ou alumínio, como o *h – SiB* e o *h – AlN* [63,64]. Isso mostra que os materiais presentes nesse trabalho são perfeitamente prováveis de serem sintetizados. O *q – SiAl* também possui a maior energia de formação, sendo de 0,90 eV. Já a menor energia de formação pertence ao *SiHAl*, com 0,09 eV. Todos os valores de energia de formação obtidos foram menores ou próximos aos calculados pra o *h – SiB*, confirmando a possibilidade de síntese dos materiais aqui presentes.

Já o tamanho das ligações entre os átomos de silício e alumínio diferiu pouco entre um material e outro, variando de 2,42 Å, no *SiAl*, a 2,80 Å, no *b – SiAl*. A ligação entre os átomos de silício que ocorre no *h – Si<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>* apresentou o tamanho de 2,22 Å, enquanto que a ligação entre os átomos de alumínio teve o comprimento de 2,58 Å. Já a ligação entre os átomos de silício e hidrogênio teve apenas 1,49 Å de comprimento devido ao pequeno raio atômico do hidrogênio.

A análise de Bader mostrou que, para todos os materiais estudados, a transferência de carga ocorre do alumínio para o silício e, no caso do *SiHAl*, também do alumínio para o hidrogênio. A presença do *buckling* diminuiu a transferência de carga em aproximadamente 75%, quando comparada a estrutura plana. Já os demais materiais apresentaram transferências de carga próximas uma das outras.

Dos materiais estudados, nenhum exibiu caráter isolante, sendo o  $b - SiAl$ , o  $q - SiAl$  e o  $c - SiAl$ , metais, e o restante, semimetais. Dentre eles, o  $SiHAl$  se mostrou bastante promissor por apresentar um suposto ponto de Dirac, semelhante ao grafeno e, portanto, ser um provável semicondutor de gap zero.

Vários materiais apresentaram a isosuperfície de carga parcial do topo da banda de valência semelhante à isosuperfície do fundo da banda de condução. Isso aconteceu devido o fato de existirem muitos níveis parcialmente preenchidos, como pode ser visto na estrutura de bandas do  $b - SiAl$ , do  $q - SiAl$ , do  $c - SiAl$ , do  $w - SiAl$  e do  $z - SiAl$ . Nesta análise, o  $h - Si_2Al_2$  merece destaque por ter o fundo da banda de condução formada por estados que se estendem em trilhas, formando uma espécie de “caminho de condução”, o que leva a supostas aplicações deste material em nanocircuitos.

Vimos, portanto, que o arranjo dos átomos em diferentes estruturas altera significativamente todas as propriedades do sistema, não só estruturais, como também eletrônicas. Como perspectiva, temos a inserção de defeitos nas estruturas estudadas com o intuito de analisar a influência dos mesmos nas propriedades eletrônicas dos materiais. Além disso, a realização de cálculos de transmissão de carga evidenciaria supostas aplicações tecnológicas.

# REFERÊNCIAS

- 1 ŞAHIN, H. et al. Monolayer honeycomb structures of group-iv elements and iii-v binary compounds: First-principles calculations. *Physical Review B*, v. 80, n. 15, p. 155453, oct 2009.
- 2 ZHUANG, H. L.; HENNIG, R. G. Electronic structures of single-layer boron pnictides. *Applied Physics Letters*, v. 101, p. 153109, oct 2012.
- 3 NOVOSELOV, K. S. et al. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, v. 102, n. 30, p. 10451–10453, jun 2005.
- 4 NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, v. 306, n. 5696, p. 666–669, oct 2004.
- 5 NOVOSELOV, K. S. Nobel lecture: Graphene: Materials in the flatland. *Reviews of Modern Physics*, v. 83, n. 3, p. 837–849, jun-sep 2011.
- 6 ZHUANG, H. L.; SINGH, A. K.; HENNIG, R. G. Computational discovery of single-layer iii-v materials. *Physical Review B*, v. 87, p. 165415, apr 2013.
- 7 LEBÈGUE, S. et al. Two-dimensional materials from data filtering and ab initio calculations. *Physical Review X*, v. 3, n. 3, p. 031002, jul 2013.
- 8 MAK, K. F. et al. Atomically thin MoS<sub>2</sub>: A new direct-gap semiconductor. *Physical Review Letters*, v. 105, n. 13, p. 136805, sep 2010.
- 9 TUSCHE, C.; MEYERHEIM, H. L.; KIRSCHNER, J. Observation of depolarized ZnO(0001) monolayers: Formation of unreconstructed planar sheets. *Physical Review Letters*, v. 99, p. 026102, jul 2007.
- 10 JIN, C. et al. Fabrication of a freestanding boron nitride single layer and its defect assignments. *Physical Review Letters*, v. 102, n. 19, p. 195505, may 2009.
- 11 ZHONG, H. et al. Vertically aligned graphene-like s<sub>ns</sub>2 ultrathin nanosheet arrays: Excellent energy storage, catalysis, photoconduction, and field-emitting performances. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, n. 16, p. 9319–9326, apr 2012.
- 12 FANG, H. et al. High-performance single layered wse<sub>2</sub> p-fets with chemically doped contacts. *Nano Letters*, v. 12, n. 7, p. 3788–3792, jun 2012.
- 13 LIN, S. S. Light-emitting two-dimensional ultrathin silicon carbide. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, n. 6, p. 3951–3955, jan 2012.
- 14 MANSOOR, M. et al. Silicon diode temperature sensors—a review of applications. *Sensors and Actuators A: Physical*, v. 232, p. 63–74, aug 2015.
- 15 HASHEMIA, A.; GHASEMIB, A. B. and Shahram. The low threshold voltage n-type silicon transistors based on a polymer/silica nanocomposite gate dielectric: The effect of annealing temperatures on their operation. *Applied Surface Science*, v. 416, p. 234–240, sep 2017.

- 16 DREW, R. A.; BAIK, Y. Aluminum nitride: Processing and applications. *Trans Tech Publications*, v. 122, p. 553–0, sep 1996.
- 17 MARINIS, T. F.; SOUCY, J. W. Aluminum nitride chip carrier for micro-electro-mechanical sensor applications. *Materials Research Society Proceedings*, v. 741, 2002.
- 18 KOTSEDI, L. et al. Fabrication of a solar cell from silicon doped with aluminium. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 651, p. 121–125, dec 2015.
- 19 YUAN, S. et al. Aluminum-doped crystalline silicon and its photovoltaic application. *Superlattices and Microstructures*, v. 99, p. 158–164, nov 2016.
- 20 CONNOLLY, J. P. et al. Optimisation of high efficiency algaas mqw solar cells. *ArXiv e-prints*, v. 1606.02884, jun 2016.
- 21 KLOS, J.; KRAWCZYK, M. Two-dimensional gaas/algaas superlattice structures for solar cell applications: ultimate efficiency estimation. *Journal of Applied Physics*, v. 106, n. 093703, 2009.
- 22 MORI, R. A new structured aluminium–air secondary battery with a ceramic aluminium ion conductor. *Royal Society of Chemistry Advances*, v. 29, p. 11547–11551, 2013.
- 23 MORI, R. A novel aluminium–air secondary battery with long-term stability. *Royal Society of Chemistry Advances*, n. 4, p. 1982–1987, 2014.
- 24 MORI, R. Capacity recovery of aluminium–air battery by refilling salty water with cell structure modification. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 45, n. 8, p. 821–829, may 2015.
- 25 BALOG, R. et al. Bandgap opening in graphene induced by patterned hydrogen adsorption. *Nature Materials*, v. 9, p. 315–319, mar 2010.
- 26 LAN, H. et al. Microstructure of carbon nitride affecting synergetic photocatalytic activity: Hydrogen bonds vs. structural defects. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 204, p. 49–57, may 2017.
- 27 SZABO, A.; OSTLUND, N. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. New York: Dover Publications, 1996.
- 28 ROOTHAAN, C. New developments in molecular orbital theory. *Reviews of Modern Physics*, v. 23, n. 2, p. 69–89, abr. 1951.
- 29 POPLE, J.; SANTRY, D.; SEGAL, G. Approximate self-consistent molecular orbital theory. i. invariant procedures. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 43, n. 10, p. S129–S135, nov. 1965.
- 30 POPLE, J.; SEGAL, G. Approximate self-consistent molecular orbital theory. ii. calculations with complete neglect of differential overlap. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 43, n. 10, p. S136–S151, nov. 1965.
- 31 POPLE, J.; BEVERIDGE, D.; DOBOSH, P. Approximate self-consistent molecular-orbital theory. v. intermediate neglect of differential overlap. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 47, n. 6, p. 2026–2033, set. 1967.

- 32 GORDON, M.; POPLE, J. Approximate self-consistent molecular-orbital theory. vi. indo calculated equilibrium geometries. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 49, n. 10, p. 4643–4650, nov. 1968.
- 33 DEWAR, M. et al. Am1: A new general purpose quantum mechanical molecular model. *Journal of the American Chemical Society*, v. 107, n. 13, p. 3902–3909, 1985.
- 34 THOMAS, L. The calculation of atomic fields. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, v. 23, n. 5, p. 542–548, jan. 1927.
- 35 FERMI, E. Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome. *Rendiconti : Accademia nazionale dei Lincei*, v. 6, p. 602–607, 1927.
- 36 HOHENBERG, P.; KHON, W. Inhomogeneous electron gas. v. 136, n. 3B, p. B864–B871, nov. 1964.
- 37 KOHN, W.; SHAM, L. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review Journal*, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, nov. 1965.
- 38 PERDEW, J.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, out. 1996.
- 39 PERDEW, J.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, v. 45, n. 23, p. 13244–13249, jun. 1992.
- 40 LEE, C.; YANG, W.; PAAR, R. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, v. 37, n. 2, p. 785–789, jan. 1988.
- 41 PERDEW, J.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density functional approximation for many-electron systems. *Physical Review B*, v. 23, n. 10, p. 5048–5079, maio 1981.
- 42 CEPERLEY, D.; ALDER, B. Ground-state of the electron-gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, v. 45, n. 7, p. 566–569, ago. 1980.
- 43 BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. iv. a new dynamical correlation functional and implications for exact-exchange mixing. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 104, n. 3, p. 1040–1046, jan. 1996.
- 44 HAMANN, D.; SCHLUTER, M.; C., C. Norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review Letters*, v. 43, n. 20, p. 1494–1497, nov. 1979.
- 45 VIANNA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos - Simulação Computacional*. 1. ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2004. v. 1.
- 46 TROULLIER, N.; J., M. Efficient pseudopotenciais for plane-wave calculations. *Physical Review B*, v. 43, n. 3, p. 1993–2006, jan. 1991.
- 47 TROULLIER, N.; MARTINS, J. A straightforward method for generating soft transferable pseudopotentials. *Solid State Communications*, v. 74, n. 7, p. 613–616, 1990.
- 48 VANDERBILT, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, v. 41, n. 11, p. 7892–7895, abr. 1990.

- 49 ROBERTS, J. *Notes on Molecular Orbital Calculations*. 2. ed. California: W.A. Benjamin, 1962.
- 50 SLATER, J. Wave functions in a periodic potential. *Physical Review Journal*, v. 51, p. 846–851, maio 1937.
- 51 KORRINGA, J. On the calculation of the energy of a bloch wave in a metal. *Physica*, v. 13, p. 392–400, ago. 1947.
- 52 KHON, W.; ROSTOKER, N. Solution of the schrödinger equation in periodic lattices with an application to metallic lithium. *Physical Review Journal*, v. 94, n. 5, p. 1111–1120, jun. 1954.
- 53 SKRIVER, H. L. *The LMTO Method: Muffin-Tin Orbitals and Electronic Structure*. 1. ed. Heidelberg: Springer-Verlag Berlin, 1984. v. 41. (Springer Series in Solid-State Sciences, v. 41).
- 54 ANDERSEN, O. Linear methods in band theory. *Physical Review B*, v. 12, n. 8, p. 3060–3083, out. 1975.
- 55 BLÖCHL, P. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, v. 50, n. 24, p. 17953–17979, dez. 1994.
- 56 PAYNE, M. et al. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of Modern Physics*, v. 64, n. 4, p. 1045–1097, out. 1992.
- 57 KRESSE, G.; HAFNER, J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Physical Review B*, v. 47, n. 1, p. 558–561, jan. 1993.
- 58 KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient iterative schemes for ab-initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, v. 54, n. 16, p. 11169–11186, out. 1996.
- 59 KRESSE, G.; JOUBERT, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys Rev. B*, v. 59, n. 3, p. 1758–1775, jan. 1999.
- 60 KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficiency of ab-initio total energy calculation for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*, v. 6, n. 1, p. 15–50, mar. 1996.
- 61 KRESSE, G.; HAFNER, J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium. *Phys Rev. B*, v. 49, n. 20, p. 14251–14269, maio 1994.
- 62 MONKHORST, H.; PACK, J. D. Special points for brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, v. 13, n. 12, p. 5188–5192, jan. 1976.
- 63 HANSSON, A.; MOTA, F. B.; RIVELINO, R. Metallic behavior in low-dimensional honeycomb sib crystals: A first-principles prediction of atomic structure and electronic properties. *Physical Review B*, v. 86, n. 19, p. 195416, nov. 2012.
- 64 SANTOS, R. et al. Van der waals stacks of few-layer h-aln with graphene: An ab initio study of structural, interaction and electronic properties. v. 27, p. 145601, fev. 2016.
- 65 BADER, R. F. W. *Atoms in molecules: a quantum theory*. (New York: Oxford University Press), 1990.

- 
- 66 ASHCROFT, N.; MERMIN, M. D. *Física do Estado Sólido*. [S.l.]: Cengage, 2011.
- 67 PADUANI, C. Band structure and fermi surfaces of alternate structural phases of co and rh. *Solid State Communications*, v. 148, n. 7-8, p. 297–300, set. 2008.
- 68 CHANG, K.; FROYEN, S.; COHEN, M. L. Electronic band structures for zinc-blende and wurtzite cds. *Physical Review B*, v. 28, n. 8, p. 4736–4743, out. 1983.
- 69 BRUDEVOLL, T. et al. Calculated band structure of zinc-blende-type snge. *Physical Review B*, v. 48, n. 23, p. 17128–17137, dez. 1993.
- 70 YEO, Y. C.; CHONG, T. C.; LI, M. F. Electronic band structures and effective-mass parameters of wurtzite gan and inn. *Journal of Applied Physics*, v. 83, n. 3, p. 1429–1436, fev. 1998.
- 71 SETYAWAN, W.; CURTAROLO, S. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. *Computational Materials Science*, v. 49, n. 2, p. 299–312, jun. 2010.

# APÊNDICE A – CAMINHO DE PONTOS K PARA CÁLCULO DE ESTRUTURA DE BANDAS

As coordenadas de simetria dos pontos  $\vec{k}$  são dadas em frações dos vetores da rede recíproca primitiva  $b_1$ ,  $b_2$  e  $b_3$  [71].

## A.1 *SiAl* e *b – SiAl*

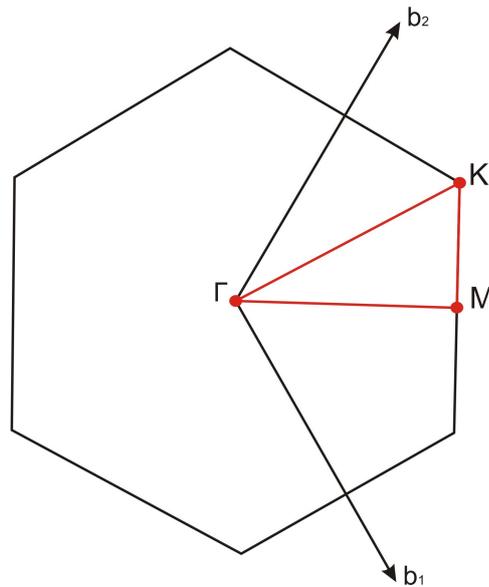


Figura A.1 – Zona de Brillouin da rede dos materiais *SiAl* e *b – SiAl*

$\times b_1$	$\times b_2$	
0	0	$\Gamma$
$\sqrt{3}/3$	0	$M$
$\sqrt{3}/3$	$1/3$	$K$

Tabela A.1 – Simetria dos pontos K para o *SiAl* e *q – SiAl*

## A.2 $h - Si_2Al_2$

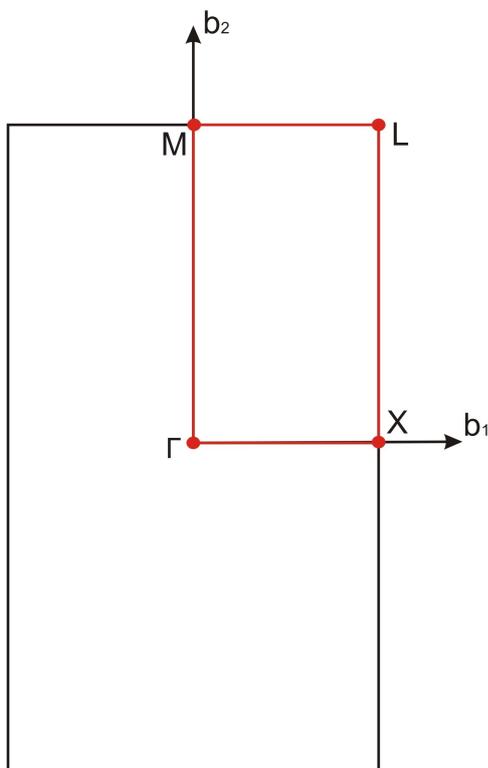


Figura A.2 – Zona de Brillouin da rede do material  $h - Si_2Al_2$

$\times \mathbf{b}_1$	$\times \mathbf{b}_2$	
0	0	$\Gamma$
1/2	0	$X$
1/2	1/2	$L$
0	1/2	$M$

Tabela A.2 – Simetria dos pontos K para o  $w - SiAl$

### A.3 $q - SiAl$ e $SiHAl$

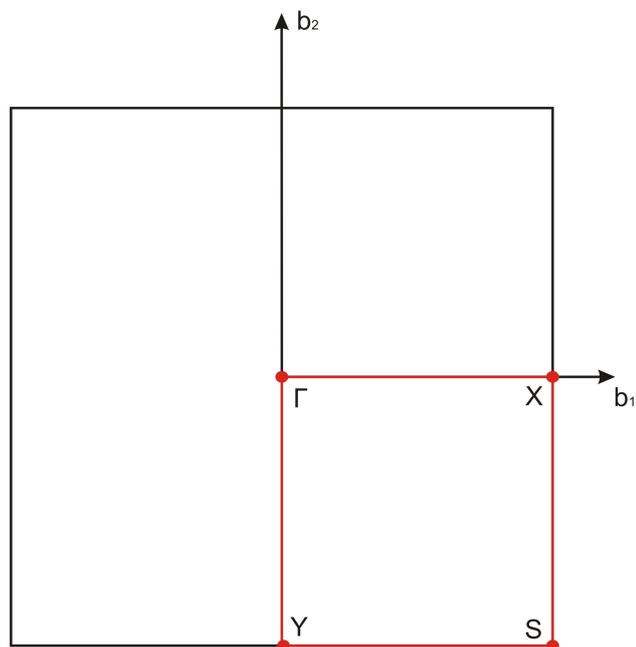


Figura A.3 – Zona de Brillouin das redes dos materiais  $q - SiAl$  e  $SiHAl$

$\times b_1$	$\times b_2$	
0	0	$\Gamma$
1/2	0	$X$
1/2	-1/2	$S$
0	-1/2	$S$

Tabela A.3 – Simetria dos pontos  $K$  para o  $q - SiAl$  e o  $SiHAl$

### A.4 $w - SiAl$

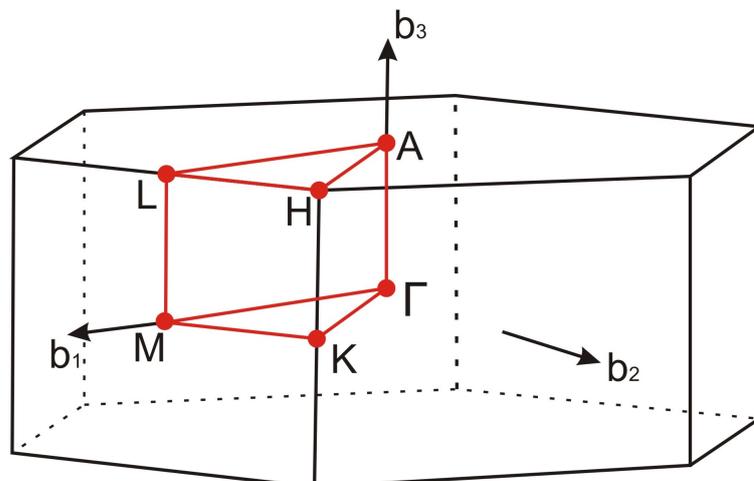


Figura A.4 – Zona de Brillouin da rede do material  $w - SiAl$

$\times b_1$	$\times b_2$	$\times b_3$		$\times b_1$	$\times b_2$	$\times b_3$	
0	0	0	$\Gamma$	1/3	1/3	1/3	$K$
0	0	1/2	$A$	1/2	0	1/2	$L$
1/3	1/3	1/2	$H$	1/2	0	0	$M$

Tabela A.4 – Simetria dos pontos K para o  $w - SiAl$

### A.5 $c - SiAl$

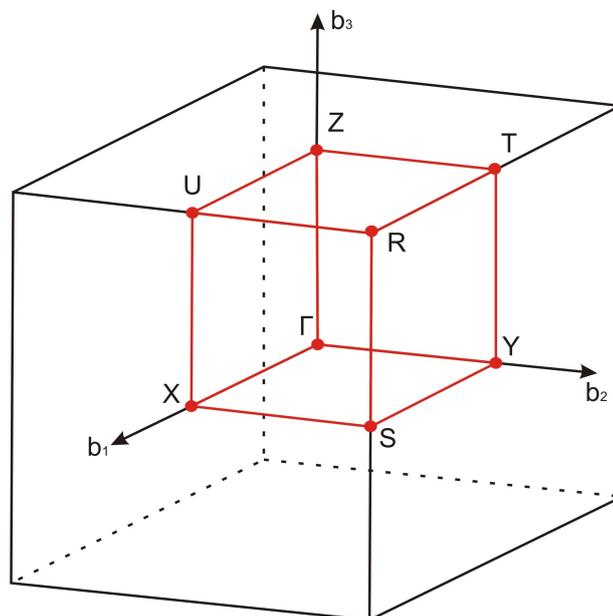


Figura A.5 – Zona de Brillouin da rede do material  $c - SiAl$

$\times \mathbf{b}_1$	$\times \mathbf{b}_2$	$\times \mathbf{b}_3$		$\times \mathbf{b}_1$	$\times \mathbf{b}_2$	$\times \mathbf{b}_3$	
0	0	0	$\Gamma$	1/2	0	1/2	$U$
1/2	1/2	1/2	$R$	1/2	0	0	$X$
1/2	1/2	0	$S$	0	1/2	0	$Y$
0	1/2	1/2	$T$	0	0	1/2	$Z$

Tabela A.5 – Simetria dos pontos K para o  $c - SiAl$

## A.6 $z - SiAl$

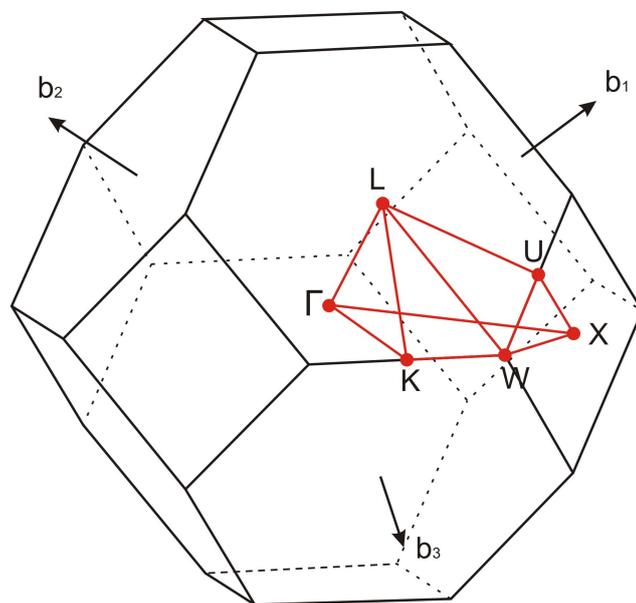


Figura A.6 – Zona de Brillouin da rede do material  $z - SiAl$

$\times \mathbf{b}_1$	$\times \mathbf{b}_2$	$\times \mathbf{b}_3$		$\times \mathbf{b}_1$	$\times \mathbf{b}_2$	$\times \mathbf{b}_3$	
0	0	0	$\Gamma$	5/8	1/4	5/8	$U$
3/8	3/8	3/4	$K$	1/2	1/4	3/4	$W$
1/2	1/2	1/2	$L$	1/2	0	1/2	$X$

Tabela A.6 – Simetria dos pontos K para o  $z - SiAl$

## APÊNDICE B – TABELA COMPARATIVA

	SiAl	b-SiAl	h-Si2Al2	q-SiAl	SiHAl	c-SiAl	z-SiAl	w-SiAl
Parâmetro de rede	4,19 Å	2,70 Å	4,19 Å	5,03 Å	4,24 Å	5,22 Å	4,06 Å	4,06 Å
Distância entre os planos atômicos	*	2,32 Å	*	*	2,72 Å	*	*	*
Tamanho da Ligação (Si-Al)	2,42 Å	2,80 Å	2,44 Å	2,51 Å	2,52 Å	2,61 Å	2,48 Å	2,49/2,47 Å
Ângulo entre as ligações	120°	57,6°	118,4°	90°	90°	90°	109,5°	108,8°
$E_c$	3,08 eV	3,42 eV	3,12 eV	3,04 eV	3,21 eV	3,66 eV	3,56 eV	3,54 eV
$E_f$	0,86 eV	0,52 eV	0,82 eV	0,90 eV	0,09 eV	0,28 eV	0,38 eV	0,40 eV
Classificação	Semimetal	Metal	Semimetal	Metal	Semimetal	Metal	Semimetal	Semimetal
Transferência de carga (Al para Si)	1,4749	0,3334	1,0244	1,3435	1,2056	1,5058	1,4589	1,4856

Tabela B.1