

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

EDWARD FERRAZ DE ALMEIDA JUNIOR

INVESTIGAÇÃO TEÓRICA DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS  
E ELETRÔNICAS DE MATERIAIS BIDIMENSIONAIS BASEADOS  
EM NITRETO DE ALUMÍNIO (h-AIN)

SALVADOR

2016

EDWARD FERRAZ DE ALMEIDA JUNIOR

INVESTIGAÇÃO TEÓRICA DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E  
ELETRÔNICAS DE MATERIAIS BIDIMENSIONAIS BASEADOS EM NITRETO  
DE ALUMÍNIO (h-AIN)

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação  
em Física da Universidade Federal da Bahia,  
como requisito parcial para a obtenção  
do título de Doutor em Física. Área de concentração:  
Física de Sólidos e Materiais.

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

SALVADOR

2016

Aos meus pais

## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Professor Fernando de Brito Mota pelo apoio, motivação, paciência, compreensão, grandes idéias, orientação e pelo conhecimento a mim transmitido durante todo o período que trabalhamos juntos, na graduação, mestrado e doutorado.

Ao Professor Caio Mário Castro de Castilho pelo incentivo ao meu desenvolvimento profissional, com o seu exemplo como professor e pesquisador.

A Gueorgui Kostov Gueorguiev da Universidade de Linköping, Suécia que colaborou com a produção dos trabalhos desta tese.

Ao colegiado, sempre disposto a nos ajudar e nos orientar nos assuntos referentes à pós-graduação.

## RESUMO

A presente tese foca no estudo das propriedades estruturais e eletrônicas de uma monocamada na escala nanométrica de nitreto de alumínio hexagonal (h-AlN). Para o h-AlN perfeito é previsto um parâmetro de rede de 1,82 Å e também um gap indireto de 2,81 eV. Além do estudo de uma folha de h-AlN perfeita, foi realizada a funcionalização através da adição de átomos de hidrogênio (H) e flúor (F) e ainda foi estudado os possíveis defeitos mais típicos, tais como vacâncias, impurezas substitucionais e anti-sítios. O nível de teoria utilizado foi a teoria do Funcional da Densidade (DFT), na aproximação do gradiente generalizado (GGA), como implementado no código computacional SIESTA.

## ABSTRACT

This thesis focuses on the study of the electronic and structural properties of a monolayer on the nanoscale hexagonal aluminum nitride (h-AlN). For the perfect h-AlN it is provided a lattice parameter of 1.82 Å and also an indirect band gap of 2.81 eV. In the study a perfect h-AlN sheet, the functionalization was performed by adding hydrogen atoms (H) and fluorine (F). Also studied was the most typical possible defects, such as vacancies, substitutional impurities and anti-sites. The level of theory used was the Functional Theory Density Density (DFT), the approach of the generalized gradient (GGA), as implemented in computer code SIESTA.

## CONTEÚDO

1. <i>Introdução</i> . . . . .	1
1.1 Os Nitretos em 3D . . . . .	1
1.2 Os nitretos em baixa dimensionalidade . . . . .	8
1.3 O nitreto de alumínio 2D . . . . .	9
2. <i>Metodologia</i> . . . . .	11
2.1 As Equações Básicas para a Interação dos Elétrons e Núcleos . . . . .	11
2.2 A Equação de Schrödinger para o Sistema de Muitos Elétrons . . . . .	13
2.3 A Interação Coulombiana . . . . .	15
2.4 Teorema de Força de Hellmann-Feynman . . . . .	16
2.5 A Teoria do Funcional da Densidade . . . . .	18
2.5.1 Os Teoremas de Hohenberg e Kohn . . . . .	19
2.5.2 As equações de Kohn-Sham . . . . .	25
2.5.3 A DFT com polarização de spin . . . . .	29
2.5.4 O funcional de troca e correlação . . . . .	30
2.6 Pseudopotencial . . . . .	32
2.7 Funções base . . . . .	35
2.8 O aplicativo Siesta . . . . .	37
2.9 Critérios numéricos . . . . .	39
3. <i>Resultados</i> . . . . .	43
3.1 O nitreto de Alumínio bidimensional . . . . .	43
3.2 Estudo dos Defeitos . . . . .	47
3.2.1 Vacâncias . . . . .	48

3.2.2	Anti-sítios . . . . .	50
3.2.3	Impurezas . . . . .	53
3.2.4	Energia de Formação dos defeitos . . . . .	59
3.3	O Nitreto de Alumínio com hidrogênio e flúor . . . . .	59
3.3.1	Adição de hidrogênio . . . . .	62
3.3.2	Adição de flúor . . . . .	71
3.3.3	Energia de Formação e de Coesão dos Sistemas Funcionalizados	78
4.	<i>Conclusões</i> . . . . .	79
A.	<i>Artigo Publicado</i> . . . . .	87



# 1. INTRODUÇÃO

A presente tese tem como tema o estudo de uma monocamada de nitreto de alumínio bidimensional (h-AlN) perfeita, bem como os possíveis defeitos e funcionalizações relevantes para a pesquisa e a indústria de novos materiais. Nos tópicos que se seguem, aborda-se os seguintes aspectos: (i) nitretos em 3D; (ii) os nitretos em baixa dimensionalidade; e (iii) o nitreto de alumínio 2D. Dessa maneira neste capítulo, além da contextualização, é feita a justificativa da realização deste estudo e apresentado o objetivo geral e os respectivos objetivos específicos.

## 1.1 Os Nitretos em 3D

Os materiais que apresentam átomos de nitrogênio (N) em sua composição química são chamados de nitretos. Sistemas deste tipo são formados pelo nitrogênio e outro elemento com eletronegatividade igual ou menor, tais como silício (Si), boro (B) e muitos metais. Suas propriedades físicas e químicas estão fortemente relacionadas com essa diferença de eletronegatividade, além da diferença de raio atômico e da natureza da ligação química [1].

Eles podem ser usados como lubrificantes e ou isolantes, a exemplo do nitreto de boro ( $BN$ ); como ferramentas de corte, no caso do nitreto de silício ( $Si_3N_4$ ); como semicondutores, a exemplo do nitreto de alumínio ( $AlN$ ) e nitreto de gálio ( $GaN$ ); como células combustíveis, no caso do nitreto de lítio ( $Li_3N$ ), dentre outras aplicações [2].

Ao considerar a fabricação desses materiais, existem dois métodos principais de preparação de nitretos. Um é pela reação direta dos elementos à temperatura elevada [3, 4]. A expressão 1.1 a seguir representa a síntese do nitreto de cálcio ( $Ca_3N_2$ ).

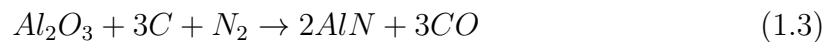


O segundo método, por sua vez, é a perda de amônia pela decomposição térmica de um metal amido, mostrado através da equação 1.2 com o amido de bário [5].



Além dos métodos principais de preparação, vale salientar que os nitretos também são formados durante o endurecimento da superfície de objetos de aço, quando a amônia é normalmente aquecida a temperaturas entre 500 e 550°C durante 5 a 100 horas, dependendo da rigidez e dureza que se deseja alcançar para material a ser fabricado [6, 7].

Outro método também usado para formar nitretos é o da redução de um halogeneto (moléculas diatômicas formadas com elementos do grupo 17 da tabela periódica) ou de um óxido na presença de gás nitrogênio, como, por exemplo, na preparação de nitreto de alumínio (AlN) [7], conforme a equação 1.3.



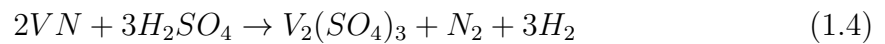
Certos nitretos metálicos são instáveis, e reagem com água para formar amônia e o óxido ou hidróxido de metais; mas os nitretos de boro, vanádio, silício, titânio, e tântalo são muito refratários, resistentes ao ataque químico, duros e, assim, são úteis como abrasivos (materiais empregados para desgastar, polir, ou limpar outros materiais) e em fazer cadinhos (um recipiente em forma de pote, normalmente com características refratárias, resistente a temperaturas elevadas, onde se fundem materiais a altas temperaturas) [7].

Os nitretos contém o íon nitreto ( $N^{-3}$ ) e, similar aos carbetos, é possível classificar estes materiais em cinco categorias: intersticiais, covalentes, iônicos, voláteis e intermediários [7].

Os intersticiais aparecem quando se combina nitrogênio com metais de transição. Como a diferença de eletronegatividade e raio atômico são grandes, o nitrogênio tem

a tendência de se acomodar nos interstícios da rede metálica. Apresentam um elevado ponto de fusão; são extremamente duros; são geralmente materiais opacos; tem brilho metálico e condutividades elevadas; são tipicamente preparados pelo aquecimento do metal em amônia a cerca de  $1200^{\circ}\text{C}$ ; são quimicamente inertes.

Tratando-se de reações intersticiais, a hidrólise é a mais característica, que é geralmente muito lenta, e podem necessitar de ácido, tal como o sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) na reação com o nitreto de vanádio mostrada na equação 1.4, para produzir amônia ou nitrogênio gasoso.



Os iônicos são os nitretos formados pelos metais alcalinos do Grupo 2A da tabela periódica. São sujeitos a hidrólise para produzir amônia e hidróxido metálico. Quanto à estabilidade tem-se o nitreto de magnésio ( $\text{Mg}_3\text{N}_2$ ) que se decompõe à temperaturas acima de  $270^{\circ}\text{C}$  ao passo que o nitreto de berílio ( $\text{Be}_3\text{N}_2$ ) se funde a  $2200^{\circ}\text{C}$  sem se decompor.

Os covalentes surgem com o nitrogênio combinado com os elementos do Grupo 3A, como, por exemplo, o boro (B), o alumínio (Al) e o gálio (Ga), que são ametais.

Os metais de transição, Grupo 7B e 8B, formam os nitretos intermediários (Co, Mn, Fe e Ni). Uma importante aplicação deste tipo de nitreto é que átomo de nitrogênio em metais de transição tornam o material um ferromagneto mais forte.

Dentre todos estes materiais citados, um grupo em particular vem atraindo o interesse da indústria [8], que são os nitretos semicondutores, a este grupo, se junta o carbeto de silício (SiC). O *band-gap* destes materiais varia desde 0,7 até 6,2 eV. São materiais altamente iônicos, com ligações químicas com menos de 2,0 Å, baixa compressibilidade, boa estabilidade térmica e são inertes a ataques químicos e de radiação e não são nocivos ao meio ambiente.

Os nitretos de alumínio (AlN), de gálio (GaN), de índio (InN) e as suas ligas ternárias e quaternárias são chamados de semicondutores III-V. O *band-gap* largo dos dois primeiros materiais citados implica em comprimentos de onda de emissão e absorção compatíveis com dispositivos óptico-eletrônicos que emitem e absorvem na

faixa do visível, verde e azul e ainda comprimentos de onda mais curtos na faixa do violeta até o ultravioleta [9].

Estas e outras propriedades colocam estes materiais no desenvolvimento de dispositivos óptico-eletrônicos e eletrônicos para altas potências e temperaturas. Como por exemplo, o LED (Light Emitting Diode) azul, entre outros tipos de diodo.

Os dispositivos emissores de luz baseados em semicondutores são em geral pequenos, leves e de vida média longa quando comparados com outras fontes de luz. Em particular, os semicondutores de grande *band-gap* tem adquirido grande importância na indústria eletrônica como fontes de luz em displays coloridos, fontes de ultravioleta e lasers de diodo no azul-violeta para aplicações em DVD (Digital Versatile Disc) de alta densidade. Este intenso interesse nestes materiais só veio a acontecer depois da experiência de sucesso que criou o LED azul em 1990 [10].

Dentre estes III-nitretos podemos destacar o nitreto de alumínio (AlN), e o nitreto de boro (BN). O AlN é o único material cerâmico técnico que apresenta uma combinação extremamente interessante de condutividade térmica muito alta e excelentes propriedades de isolamento elétrico. Isso torna o nitreto de alumínio um forte candidato para o uso em aplicações de energia e microeletrônica. Por exemplo, ele é usado como condutor de circuito (substrato) em semicondutores ou como dissipador de calor na tecnologia de iluminação LED ou na eletrônica de alta potência [6], conforme figura a 1.1.



Fig. 1.1: Subprodutos do nitreto de alumínio: é possível fabricar cerâmicas metalizadas, dissipadores de calor e placas de circuito entre outros materiais [6].

Quanto à sua estrutura cristalina, o nitreto de alumínio (AlN) pode ser encontrado em duas fases: a fase wurtzita e a fase cúbica (tipo *NaCl*). Em pressão normal

o AlN é encontrado na estrutura wurtzita, conforme figura 1.2. Na forma cúbica é observado apenas em altas pressões, em torno de 21 GPa, sendo esta fase metaestável [1].

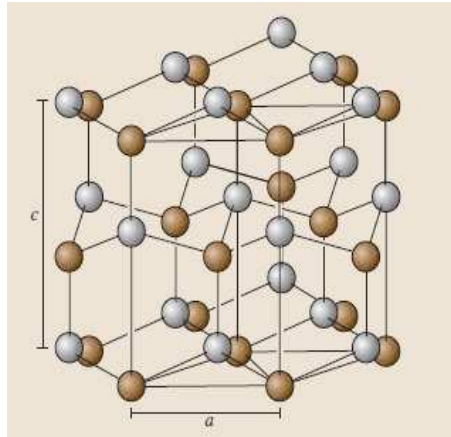


Fig. 1.2: Estrutura wurtzita do nitreto de alumínio. Fonte: Springer Handbook [1]

As distâncias entre os átomos na rede e arranjo destes elementos na estrutura cristalina definem os grupos de simetrias dos materiais e dizem bastante sobre suas propriedades físicas e químicas. Grupos espaciais ou grupos de simetrias são o conjunto de todas as transformações que deixam o cristal invariante. Nas estruturas cúbicas apenas o parâmetro de rede  $a$  é suficiente. Para as estruturas hexagonais dois parâmetros são necessários  $a$  e  $c$ . O parâmetro de rede da wurtzita (hexagonal) é de  $(a;c)=(3,111;4,9788)\text{\AA}$  em temperatura ambiente.

O *bulk* de AlN, na fase wurtzita, pertence ao grupo espacial  $P6_3mc/C_{6v}$  devido a distância entre os átomos na rede e o arranjo destes elementos na rede cristalina necessitarem de dois parâmetros, no caso o  $a$  e o  $c$ , o que consiste em duas redes hexagonais interpenetrantes, sendo assim implicitamente relacionado com redes hexagonais.

O wz-AlN é um semicondutor com *band-gap* largo que varia de 6,13 até 6,28 eV [1]. A estrutura *wurtzita* é a mais estável nas condições normais de temperatura e pressão [1, 18, 74]. A tabela 1.1 da página 6 mostra um pequeno resumo das propriedades estruturais e eletrônicas deste material.

Nos semicondutores de *band-gap* largo, em geral, suas propriedades variam bastante com a técnica de preparação, e esta tem sido a maior dificuldade para o melhor

<i>Zinc-blende</i>		AlN
<i>Band-Gap</i> direto ( $\Gamma$ )(eV)	<i>Sem dados experimentais</i>	
Constante de rede ( $\text{\AA}$ )	4,36	
<i>Wurtzita</i>		AlN
<i>Band Gap</i> direto (eV)	6,19(7K) – 6,13(300K)	
Constante de rede ( $\text{\AA}$ )	$a = 3,111$ e $c = 4,978$ (300K)	

Tab. 1.1: A tabela mostra os valores experimentais do *gap* de energia e da constante de rede das estruturas cristalinas 3D do AlN. [1]

aproveitamento das suas propriedades em novos dispositivos. Medidas confiáveis das propriedades do AlN são difíceis de encontrar devido à reduzida reprodutibilidade no crescimento de monocristais de alta qualidade. Apesar do AlN apresentar um alto *band-gap*, ainda assim é considerado um semicondutor. Medidas de absorção ótica dão um *band-gap* de 6,19 eV a 7 K e 6,13 eV a 300 K, ou seja, neste caso com o aumento da temperatura o semicondutor diminui o *band-gap* [11, 12, 13].

O AlN é utilizado para a fabricação de diodos emissores de luz destinados a purificação de água/ar, além de sistemas biomédicos sustentáveis [14, 17]. Além disso, dispositivos de AlN optoeletrônicos poderiam ser utilizados a partir da produção de objetos cristalograficamente perfeitos e de baixa dimensionalidade, como nanofios de nitreto de alumínio. AlN nanofios [18, 19] e as nanofitas de nitreto de alumínio [20] foram fabricados e caracterizados, enquanto os estudos computacionais identificam nanofios/tubos de nitreto de alumínio como um potencial meio de armazenamento de hidrogênio [21].

Outro nitreto importante e que tem motivado várias pesquisas é o nitreto de boro (BN). Considerando que o boro e o nitrogênio, em conjunto, contém o mesmo número de elétrons de valência (oito), como dois átomos de carbono ligados, este material é dito ser isoeletrônico com o grafite ou grafeno. O BN apresenta duas formas estruturais, que são análogas às duas formas de carbono, o grafite e o diamante.

A forma hexagonal, Figura 1.3, semelhante ao grafite, tem uma estrutura em camadas com planos, anéis de seis ligações alternadas de boro e nitrogênio, tipo colméia de abelha, empilhados de modo que a cada um átomo de boro, em uma camada situe-se ao longo de um átomo de nitrogênio na camada adjacente, com parâmetro de

rede  $(a;c)=(2,5072;6,87)\text{\AA}$ . Em contraste, as sucessivas camadas hexagonais de grafeno no grafite são deslocadas de modo que a cada átomo de carbono esteja diretamente acima de um interstício em uma camada adjacente e diretamente sobre um átomo de carbono de camadas alternadas.

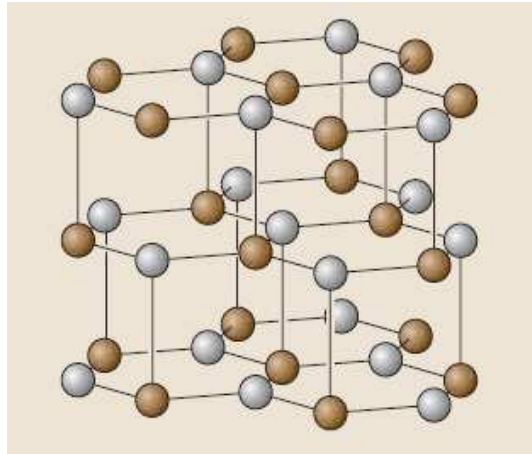


Fig. 1.3: Rede hexagonal do nitreto de boro. Fonte: Spinger Handbook

Quanto à fabricação do nitreto de boro hexagonal, faz-se necessário ser preparado por aquecimento de tricloreto de boro,  $BCl_3$ , num excesso de amônia a  $750^\circ C$  [22].

As propriedades do nitreto de boro hexagonal em geral são diferentes das do grafite. Embora ambos sejam sólidos deslizantes, o nitreto de boro é incolor e é considerado um bom isolante. Enquanto, o grafite é preto e considerado como um condutor elétrico. Vale ressaltar que o nitreto de boro é mais estável quimicamente do que o grafite. O BN, na fase hexagonal, reage apenas com flúor elementar ( $F_2$ ), formando os produtos de  $BF_3$  e  $N_2$ , e fluoreto de hidrogênio ( $HF$ ), produzindo  $NH_4BF_4$  [7]. A forma cúbica (tipo diamante) do BN pode ser preparada pelo aquecimento do BN hexagonal at  $1800^\circ C$ , com uma pressão de 8,5 GPa, na presença de um metal alcalino. Outra característica que deve ser destacada é que o nitreto de boro na fase cúbica é extremamente duro, assim como o diamante [23].

## 1.2 Os nitretos em baixa dimensionalidade

Em 2004, um grupo de físicos da Universidade de Manchester, na Inglaterra (vencedor do Prêmio Nobel de Física em 2010), conseguiu extrair a partir do grafite, utilizando uma técnica chamada clivagem micromecânica, uma única monocamada bidimensional estável de átomos de carbono, o grafeno [24, 25]. A partir da clivagem micromecânica, o grafeno deixa de ser apenas uma parte da construção por empilhamento sequencial no grafite para se constituir num material em si. Desde então, assim como os nanotubos de carbono, descobertos em 1991, o grafeno tem sido objeto de muitas pesquisas [26]. Estas possibilitaram que o grafeno se tornasse um importante material que promete revolucionar a tecnologia com novas aplicações. O grafeno pode ser considerado como a matriz de todas as formas gráficas e sendo um material bidimensional pode ser a base para a construção de materiais com outras dimensões.

Após a descoberta do grafeno como um material bidimensional estável, foi constatada, experimentalmente, a possibilidade de formação de monocamadas atômicas de outras espécies químicas que não apenas do carbono [14]. Assim, foram preparadas também monocamadas de nitreto de boro, de alguns dicalcogênios com molibidênio ou nióbio, além de óxidos supercondutores de alta temperatura. Um material que pode ser utilizado como transistor é fosforeno, descoberto em 2014 [15] e, o estaneno, descoberto em 2013, que pode ser utilizado para a fabricação de chips supercondutores [16].

Assim, a possibilidade de existência de outros cristais bidimensionais estáveis, em condições ambiente e que permanecem monocristalinas sem qualquer degradação durante semanas, constitui a motivação para se investigar outras possíveis estruturas periódicas bidimensionais.

As investigações de sistemas bidimensionais ( $2D$ ), deram fôlego a dezenas de estudos teóricos e experimentais que se concentram na exploração de todas as propriedades físicas e químicas motivadas pelas possíveis aplicações tecnológicas. Por exemplo, redes hexagonais tais como o nitreto de boro (h-BN), de particular interesse como substrato de isolantes topológicos, onde as nanofolhas  $2D$  de BN foram sinteti-



zadas, o que dá uma indicação para o desenvolvimento de todo o potencial do h-BN em aplicações para dispositivos eletrônicos [27, 28].

Problemas de estabilidade, bem como propriedades eletrônicas de folhas hexagonais de outros III-nitretos, incluindo o h-BN, o h-AlN e o h-GaN, estão se tornando um tema de pesquisa de grande interesse, o que pode ampliar a gama de possíveis aplicações dos III-nitretos e abrir novas perspectivas para a miniaturização da engenharia de nano-dispositivos [29, 30, 31]. Vale ressaltar ainda que pesquisas teóricas realizadas indicam a possibilidade de produção de nanotubos e monocamadas de GaN e AlN, e de fulerenos de AlN e BN [33, 34, 35, 36, 37]

### 1.3 O nitreto de alumínio 2D

Já foi comprovado que o grafeno [24] e o nitreto de boro [14, 28] são estruturas bidimensionais estáveis. Assim, espera-se que, utilizando técnicas semelhantes de produção da estrutura 3D do nitreto de alumínio (wz-AlN), seja possível produzir o h-AlN. Inspirado nos materiais descritos até agora, foi estudada uma monocamada planar hexagonal de nitreto de alumínio (h-AlN).

A monocamada de h-AlN é um objeto de baixa-dimensionalidade com propriedades específicas para que possam ser realizados cálculos de primeiros princípios.

Foi realizada a análise da estabilidade estrutural e calculada a estrutura eletrônica deste material. Partiu-se da suposição de que a monocamada de AlN poderia ser sintetizada por métodos semelhantes aos usados nos sistemas 3D e de outras estruturas planares. Dessa maneira, esse estudo apresenta os resultados para o material perfeito, bem como vários dos seus possíveis defeitos e a adsorção de átomos de hidrogênio e flúor, na superfície deste material.

Foi também considerada a possibilidade de ocorrer uma vacância de alumínio, bem como de nitrogênio. Logo, foi considerado também a possibilidade de defeitos do tipo anti-sítios, bem como a possibilidade de ocorrência de impurezas substitucionais, com átomos de carbono ou silício substituindo átomos da estrutura perfeita. Posteriormente foram adicionados hidrogênio (hidrogenação) e flúor (fluoretação) na

superfície da monocamada perfeita. Também foi realizado o estudo da energia de formação dos materiais e os cálculos das estruturas de bandas, das densidades de estados total e projetada, da densidade de carga na região do defeito e o parâmetro de rede do sistema perfeito.

A metodologia utilizada para resolver os sistemas considerados foi a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Nesta teoria são discutidos os teoremas de Hohenberg e Kohn, as equações de Kohn-Sham e o funcional de troca e correlação. Foi também discutido o uso da técnica do pseudopotencial e do cálculo das Forças de Hellmann-Feynman, além de ser apresentado o código computacional onde a teoria está implementada o SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*).

Além deste capítulo introdutório, esta tese está estruturada em mais três capítulos. No segundo capítulo é feita a demonstração da metodologia utilizada. O terceiro capítulo apresenta os resultados alcançados. Finalmente são apresentadas as conclusões obtidas e no apêndice A se encontra o artigo publicado com os resultados da primeira parte deste trabalho.

## 2. METODOLOGIA

A compreensão da estrutura eletrônica da matéria baseia-se em métodos teóricos da mecânica estatística e da mecânica quântica, sistematizados em diversos livros publicados ao longo dos anos [38, 39, 40, 42]. Neste capítulo, é apresentada a metodologia do trabalho, através de uma revisão dos conceitos fundamentais, e da informação dos procedimentos adotados nos cálculos realizados para os sistemas discutidos neste trabalho.

### 2.1 *As Equações Básicas para a Interação dos Elétrons e Núcleos*

A descrição teórica das propriedades eletrônicas da matéria está fundamentada nas equações da mecânica quântica. Desta forma, o ponto de partida para o nosso estudo será o hamiltoniano para um sistema de muitos átomos, que contém a informação dos elétrons e dos núcleos.

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} \quad (2.1)$$

Na equação 2.1 os elétrons são denotados pelos subscritos com letras minúsculas e os núcleos pelos subscritos com letras maiúsculas. O hamiltoniano apresentado acima não inclui efeitos relativísticos e campos magnéticos, por exemplo. Somente está representada a interação coulombiana entre os elétrons, a interação dos elétrons com os núcleos, a interação entre os núcleos e as energias cinéticas.

Devido a equação de Shrodinger não possuir solução analítica para um sistema de muitos elétrons e núcleos é necessário uma série de aproximações para resolver o problema.

É possível separar o movimento dos núcleos do movimento dos elétrons. Os elétrons possuem massa muito menor que a massa dos núcleos e se adaptam de forma muito rápida a qualquer configuração nuclear. Deste modo se resolve a parte eletrônica para cada posição dos núcleos e depois se verifica o movimento nuclear. A seguir será apresentada, de forma qualitativa, a chamada Aproximação de Born-Oppenheimer [43, 44].

Seja a equação de Shrödinger para um sistema molecular dado pela expressão

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

Na equação 2.2,  $R$  representa as coordenadas dos núcleos e  $r$  representa as coordenadas dos elétrons. O hamiltoniano  $\hat{H}$  é representado como na equação 2.1 e  $\Psi(R, r)$  é a função de onda de muitos corpos.

A primeira destas aproximações se dá pela existência de um termo suficientemente pequeno, que é o inverso da massa dos núcleos  $1/M_I$ , podendo ser verificado na energia cinética dos núcleos, na equação a seguir.

$$\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 \quad (2.3)$$

Como este termo é muito pequeno, os elétrons se movem muito mais rápidos que os núcleos e assim considerar que estes estão em repouso.

Desta forma, ignorando agora a energia cinética devido aos núcleos, pode-se separar o movimento nuclear do movimento eletrônico, ou seja, escrever a função de onda total como um produto, como segue:

$$\Psi(R, r) = \psi(R; r)\chi(R) \quad (2.4)$$

Com  $\psi(R; r)$  dependendo parametricamente das posições nucleares e  $\chi(R)$  sendo a função de onda nuclear.

Portanto, o hamiltoniano fundamental para a teoria da estrutura eletrônica pode ser escrito como:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{int} + \hat{E}_{II} \quad (2.5)$$

Foram adotadas as unidades atômicas de Hartree ( $\hbar = m_e = e = \frac{4\pi}{\epsilon_0} = 1$ ), e então os termos podem ser escritos de forma simples. O operador energia cinética para os elétrons é

$$\hat{T} = \sum_i -\frac{1}{2}\nabla_i^2 \quad (2.6)$$

O potencial atuando nos elétrons devido aos núcleos é,

$$\hat{V}_{ext} = \sum_{i,I} V_I \quad (2.7)$$

A interação elétron-elétron é expressa como:

$$\hat{V}_{int} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (2.8)$$

E o último termo  $E_{II}$ , é a interação clássica entre os núcleos, que contribui para a energia total do sistema, mas não é importante para descrição do problema eletrônico. Neste caso, o efeito dos núcleos sobre os elétrons está incluso no potencial externo ao sistema. Portanto, para os elétrons, o hamiltoniano da equação 2.5, é central para a teoria da estrutura eletrônica.

Na próxima seção será apresentado em mais detalhes o problema eletrônico, que ainda deve ser resolvido.

## 2.2 A Equação de Schrödinger para o Sistema de Muitos Elétrons

A equação fundamental que governa um sistema quântico não relativístico é a equação de Schrödinger dependente do tempo,

$$i\hbar \frac{d\Psi(\{\mathbf{r}_i\}; t)}{dt} = \hat{H}\Psi(\{\mathbf{r}_i\}; t) \quad (2.9)$$

Na equação acima,  $\hat{H}$  é o hamiltoniano do sistema e a função de onda do sistema

de muitos corpos para os elétrons é dada então por  $\Psi(r_i; t) \equiv \Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N; t)$ , o *spin* está incluso na coordenada  $r_i$  e a função de onda deve ser antissimétrica nas coordenadas dos elétrons  $r_1, r_2, r_3, \dots, r_N$ . Os autoestados da equação 2.9 podem ser escritos como:

$$\Psi(r_i; t) = \Psi(r_i) e^{-i(\frac{E}{\hbar})t} \quad (2.10)$$

Para um autoestado, a expressão independente do tempo para um observável é um valor esperado de um certo operador  $\hat{O}$  que envolve a integral sobre todas as coordenadas,

$$\langle \hat{O} \rangle = \frac{\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (2.11)$$

A densidade de partículas  $\rho(r)$ , que desempenha um papel central na teoria da estrutura eletrônica, é dado pelo valor esperado do operador densidade  $\hat{\rho}(r) = \sum_{i=1, N} \delta(r - r_i)$ ,

$$\hat{\rho} = \langle \hat{O} \rangle = \frac{\langle \Psi | \hat{\rho}(r) | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = N \frac{\int d_2^3 \dots d_N^3 \sum_{\sigma_I} |\Psi(r, r_2, r_3, \dots, r_N)|^2}{\int d_2^3 \dots d_N^3 |\Psi(r, r_2, r_3, \dots, r_N)|^2} \quad (2.12)$$

Esta forma do valor esperado é devido á simetria da função de onda de todas as coordenadas eletrônicas. A energia total é o valor esperado do hamiltoniano,

$$E = \langle \hat{H} \rangle = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \langle \hat{H} \rangle = \langle \hat{T} \rangle + \langle \hat{V}_{int} \rangle + \int d^3r \hat{V}_{ext}(r) \rho(r) + E_{II} \quad (2.13)$$

onde o valor esperado do potencial externo foi explicitamente escrito como uma simples integral sobre a funcional densidade. O termo final  $E_{II}$  é a interação eletrostática núcleo-núcleo, que é essencial no cálculo da energia total, mas é somente um termo aditivo clássico na teoria da estrutura eletrônica.

Os autoestados do hamiltoniano de muitos corpos são pontos estacionários da expressão da energia 2.13. Podem-se encontrar estes autoestados utilizando o vínculo

da ortonormalidade o que pode ser feito usando o método dos multiplicadores de Lagrange.

$$\delta[\langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle - E(\langle\Psi|\Psi\rangle - 1)] = 0. \quad (2.14)$$

O estado fundamental  $\Psi_0$  é o estado com a mais baixa energia, que pode ser determinado, em princípio, pela minimização da energia total com respeito a todos os parâmetros em  $\Psi(r_i)$ , com o vínculo de que a função de onda deve obedecer a simetria das partículas e as leis de conservação. Estados excitados são pontos de sela da energia com respeito a variações da função de onda de muitos corpos.

### 2.3 A Interação Coulombiana

Na equação 2.13 é conveniente identificar e agrupar termos que representam a energia clássica de Coulomb,

$$E^{CC} = E_{Hartree} + \int d^3r \hat{V}_{ext}(r)\rho(r) + E_{II}. \quad (2.15)$$

Onde  $E_{Hartree}$  é a energia de interação da densidade  $\rho(r)$  tratada como uma densidade de carga clássica.

$$E_{Hartree} = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|}. \quad (2.16)$$

Sendo  $E_{II}$  a interação entre o núcleo positivo e  $\int d^3r \hat{V}_{ext}(r)\rho(r)$  a interação dos elétrons com o núcleo, a equação 2.15 é um grupo de termos que garantem a neutralidade do sistema. A análise das energias coulombianas clássicas é uma parte intrínseca de cálculos quantitativos de estrutura eletrônica.

Então, segue a expressão da energia total 2.13 que pode ser escrita como:

$$E = \langle\hat{T}\rangle + (\langle\hat{V}_{int}\rangle - E_{Hartree}) + E^{CC} \quad (2.17)$$

Onde cada um dos três termos é bem definido. O termo do meio entre parênteses,  $\langle\hat{V}_{int}\rangle - E_{Hartree}$ , é a diferença entre a energia coulombiana de interação, elétrons corre-

lacionados com densidade  $\rho(r)$ , e uma distribuição de carga contínua tendo a mesma densidade, que é definida a parte do potencial da energia de troca e correlação na teoria do funcional da densidade, que será tratado nas próximas seções.

### 2.4 Teorema de Força de Hellmann-Feynman

Antes de dar sequência aos cálculos da estrutura eletrônica para um sistema, foi necessário calcular a intensidade das forças que atuam sobre os núcleos atômicos para se ter certeza de que as posições dos átomos correspondem a uma geometria de equilíbrio [42].

Neste caso, é utilizado o valor médio da força sobre os núcleos como critério para determinar se uma dada configuração de posições atômicas corresponde ou não a um sistema em equilíbrio. Para obter a geometria de equilíbrio utilizamos o seguinte procedimento: Caso a força média não seja suficientemente pequena, segundo um critério pré-estabelecido, os átomos são movidos de posição de acordo com a orientação da força. A densidade de carga é calculada para uma configuração nestas novas posições atômicas, sendo as forças sobre os núcleos recalculadas, e o procedimento é repetido até que as forças médias sejam suficientemente pequenas.

O método proposto originalmente por Feynman em 1939 diz que a força em um núcleo é dado estritamente em termos da densidade de carga, independente da energia cinética eletrônica, e da energia de troca e correlação [45]. Hoje conhecido como o teorema de Hellmann-Feynman, ele permite determinar as forças utilizando apenas uma configuração, não sendo preciso construir uma superfície de energia composta de várias configurações vizinhas. Nesse método, a força no núcleo é dada pela derivada, com sinal trocado, da energia total do sistema em relação à posição do núcleo. A força  $F_I$  que atua em um núcleo,

$$F_I = -\frac{\partial E}{\partial R_I} = -\frac{\partial}{\partial R_I} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (2.18)$$

onde  $\hat{H}$  é o hamiltoniano do sistema, um operador hermitiano, com  $|\Psi\rangle$  suas autofunções ortonormalizadas e que dependem da coordenada  $R_I$ . Da expressão geral para



a energia 2.13, a derivada pode ser escrita usando a teoria de perturbação de primeira ordem. Portanto,  $F_I$  pode ser escrita da seguinte forma:

$$-\frac{\partial E}{\partial R_I} = - \left[ \langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}}{\partial R_I} | \Psi \rangle + \langle \frac{\partial \Psi}{\partial R_I} | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H} | \frac{\partial \Psi}{\partial R_I} \rangle + \frac{\partial E_{II}}{\partial R_I} \right] \quad (2.19)$$

Utilizando o fato de que uma solução exata do estado fundamental é um extremo com respeito a todas as possíveis variações da função de onda, segue que os dois termos do meio em 2.19 são eliminados e os termos não nulos possuem uma dependência explícita da posição nuclear. Além disso, usando a equação para a energia em 2.13, segue que a força depende somente da densidade  $\rho(r)$  dos elétrons e dos outros núcleos,

$$F_I = -\frac{\partial E}{\partial R_I} = - \int d^3r \rho(r) \frac{\partial V_{ext}(r)}{\partial R_I} - \frac{\partial E_{II}}{\partial R_I} \quad (2.20)$$

Neste caso,  $\rho(r)$  é a densidade não perturbada e os núcleos são mantidos fixos. Sendo que cada núcleo interage com os elétrons e com os outros núcleos via interação coulombiana, o lado direito da equação 2.20 pode ser mostrado igual à carga nuclear vezes o campo elétrico devido aos elétrons, o qual é o teorema eletrostático de Feynman. Assim, mesmo que a energia cinética e a interação interna mudem com o movimento dos núcleos, cada um dos termos se cancela na expressão da força.

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

No caso de potenciais não locais (tais como os pseudopotenciais), a força não pode ser expressa somente em termos da densidade eletrônica. Entretanto, a expressão original é ainda válida e expressões úteis podem ser derivadas diretamente de

$$-\frac{\partial E}{\partial R_I} = - \left[ \langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}}{\partial R_I} | \Psi \rangle + \frac{\partial E_{II}}{\partial R_I} \right]. \quad (2.21)$$

O teorema da força exige os estados eletrônicos no seu mínimo variacional.

Segue-se que deve haver um contínuo de expressões de força, que correspondem à adição de qualquer variação linear em  $\Psi$  ou  $\rho$  para a expressão acima. Embora esses termos desapareçam em princípio, eles podem ter um impacto enorme sobre a precisão e interpretação física das fórmulas resultantes.

Existem desvantagens para o fato de que as expressões para o teorema de força dependem da função de onda eletrônica ser um autoestado exato. Se a base não for completa, ou o estado for aproximado, então podem existir termos adicionais. Se a base não for completa e depender da posição dos núcleos, então, existe um termo adicional que deve ser explicitamente incluído de modo que a expressão para a força, dado pelo teorema de força, seja idêntico à derivada explícita da energia em relação ao núcleo.

## 2.5 A Teoria do Funcional da Densidade

Ao longo dos anos os pesquisadores desenvolveram alguns métodos para calcular a energia total do sistema, como por exemplo o método de Hartree-Fock [38], que obteve bastante sucesso quando aplicado a átomos e moléculas. Este método está baseado na determinação da função de onda de muitos corpos, a qual depende de  $3N$  variáveis (três coordenadas espaciais, sem levar em conta o *spin*) para os  $N$  elétrons. Isso implica em um esforço computacional muito grande e o resultado depende fortemente da base utilizada para a expansão das funções de onda de um elétron. Um significativo progresso na abordagem teórica foi alcançado com o desenvolvimento da teoria do funcional da densidade (Density Functional Theory - DFT), como proposto há 50 anos [46, 47, 48] por Hohenberg e Kohn [53] e por Kohn e Sham [54]. Trata-se de um método mais eficiente e, por isso foi utilizado na presente tese.

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

quantidade mais simples de ser interpretada e menos abstrata que a função de onda do sistema.

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

A formulação moderna da DFT foi estabelecida a partir de dois trabalhos, de K. Hohenberg e W. Kohn em 1964 [53] e de W. Kohn e J. Sham em 1965 [54]. O ponto de partida para o seu desenvolvimento foi o método de Thomas-Fermi, da década de 20, que é um dos primeiros métodos propostos para resolver problemas de muitos elétrons [49, 50, 52]. Sua importância para a formulação da DFT se deve ao fato de que foi neste método que, pela primeira vez, a energia do sistema foi escrita em termos da densidade eletrônica  $E[\rho]$ .

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

### 2.5.1 Os Teoremas de Hohenberg e Kohn

O objetivo dos teoremas de Hohenberg e Kohn é formular a DFT como uma teoria de sistemas muitos corpos exata. A formulação aplica-se a qualquer sistema de partículas interagentes com um potencial externo  $V_{ext}(\vec{r})$ , incluindo qualquer problema de elétrons e núcleos fixos.

A DFT é baseada em dois teoremas que primeiro foram provados por Hohenberg e Kohn. Nesta revisão são apresentados primeiro os teoremas e, a seguir, as provas com uma discussão e consequências. As relações estabelecidas por Hohenberg e Kohn estão ilustradas na figura 2.1 e podem ser discutidas pelos teoremas enunciados

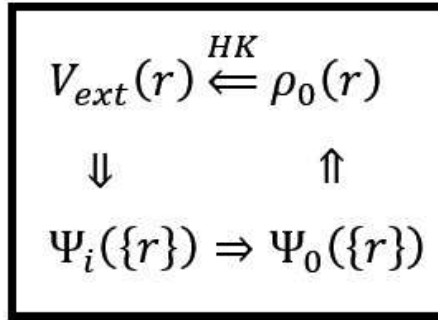


Fig. 2.1: Representação esquemática do Teorema de Hohenberg-Kohn. A seta para a direita mostra a habitual solução da equação de Schrödinger onde o potencial externo  $V_{ext}(\vec{r})$  determina todos os estados do sistema  $\Psi(\vec{r})$ , incluindo o estado fundamental  $\Psi_0(\vec{r})$  e a densidade do estado fundamental  $\rho_0(\vec{r})$ . A seta para a esquerda rotulada HK denota o teorema de Hohenberg-Kohn, que completa o círculo. Ilustração adaptada do livro *Electronic Structure - Basic Theory and Practical Methods* [42]

a seguir:

### Teorema I

*Para um dado sistema de partículas, interagindo sob a ação de um potencial externo  $V_{ext}(\vec{r})$ , este é determinado de forma única (a menos de uma constante aditiva) pela densidade de partículas no estado fundamental  $\rho(\vec{r})$  [53].*

Desde que o hamiltoniano é, portanto, totalmente determinado, exceto por uma constante aditiva da energia, segue que as funções de onda dos estados fundamental e excitado, são determinadas. Portanto, todas as propriedades do sistema são completamente determinadas dado somente a densidade  $\rho_0$  do estado fundamental.

Temos que o valor esperado no estado fundamental de um certo observável é um funcional único da densidade eletrônica no estado fundamental:

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = O[\rho] \quad (2.22)$$

### Teorema II

*Um funcional universal para a energia  $E[\rho]$  pode ser definido em termos da densidade  $\rho(\vec{r})$ , válido para um dado potencial externo  $V_{ext}(\vec{r})$ . Para um particular  $V_{ext}(\vec{r})$ , a energia do estado fundamental exata do sistema é um valor mínimo global*

deste funcional, e a densidade  $\rho$  que minimiza este funcional é a densidade exata do estado fundamental  $\rho_0$ . No caso em que o observável  $\hat{O}$  ser o hamiltoniano  $\hat{H}$ , o funcional energia total do estado fundamental é da forma: [53]

$$E[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (2.23)$$

o que leva a

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.24)$$

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

O funcional  $E[\rho]$  sozinho é suficiente para determinar a densidade e a energia exata do estado fundamental.

### Prova do Teorema I: A densidade como uma variável básica

Seja  $\Psi$  a função de onda do estado fundamental de um sistema, caracterizado pelo hamiltoniano  $\hat{H}$ , com um potencial externo  $V_{ext}(\vec{r})$ . Temos  $\rho(\vec{r})$  como sendo a densidade de carga no estado fundamental (não degenerado) para um sistema de  $N$  elétrons.

Assim o hamiltoniano deste sistema será:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}_{ext} \quad (2.25)$$

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

O valor esperado para a energia total,  $E$ , do sistema no estado fundamental é dado por:

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (2.26)$$

o que leva a:

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (2.27)$$

Sabemos que:

$$\langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^N \int d\vec{r}_1 \dots \int d\vec{r}_N \Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) v(\vec{r}_i) \Psi^*(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) \quad (2.28)$$

e, fazendo uso da propriedade da função delta de Dirac, podemos reescrever a expressão 2.28 da seguinte forma:

$$\langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^N \int d\vec{r}_1 \dots \int d\vec{r}_N \Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) \int d\vec{r} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) v(\vec{r}_i) \Psi^*(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) \quad (2.29)$$

ou

$$\langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle = \int v(\vec{r}_i) d\vec{r} \underbrace{\sum_{i=1}^N \int d\vec{r}_1 \dots \int d\vec{r}_{i-1} \dots \int d\vec{r}_{i+1} \dots \int d\vec{r}_N \Psi^* \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \Psi}_{=\rho(\vec{r})} \quad (2.30)$$

Deste modo, podemos escrever:

$$\langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle = \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.31)$$

Logo:

$$E = \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} + \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle \quad (2.32)$$

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

$$E' = \int \rho(\vec{r}) v'(\vec{r}) d\vec{r} + \langle \Psi' | \hat{T} + \hat{U} | \Psi' \rangle \quad (2.33)$$

Assumindo  $\Psi'$  como não degenerada e então, usando o princípio variacional temos:

$$E < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} + \langle \Psi' | \hat{T} + \hat{U} | \Psi' \rangle = E' + \int \{v(\vec{r}) - v'(\vec{r})\} \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.34)$$

Da mesma forma, para a energia  $E'$  temos:

$$E' < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle = \int \rho(\vec{r}) v'(\vec{r}) d\vec{r} + \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle = E + \int \{v'(\vec{r}) - v(\vec{r})\} \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.35)$$

somando-se as duas últimas equações chegamos a uma inconsistência

$$E + E' < E + E' \quad (2.36)$$

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

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

### Prova do Teorema II

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

$$\rho(\vec{r}) \neq \rho_0(\vec{r}) \Rightarrow \Psi \neq \Psi_0 \rightarrow E > E_0 \quad (2.37)$$

e

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0 \Rightarrow \Psi = \Psi_0 \rightarrow E = E_0 \quad (2.38)$$

Dito de outra forma, o segundo teorema expressa que  $E[\rho]$  é um funcional de  $\rho(\vec{r})$ , cujo valor mínimo é obtido através da densidade eletrônica do estado fundamental. Considerando a equação 2.23 do enunciado do teorema temos:

$$E[\rho] = \underbrace{\langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle}_{F_{HK}[\rho]} + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (2.39)$$

ou

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (2.40)$$

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

Analogamente:

$$E[\rho_0] = F_{HK}[\rho_0] + \langle \Psi_0 | \hat{V}_{ext} | \Psi_0 \rangle \quad (2.41)$$

Aplicando o teorema variacional à equação acima obtém-se:

$$E[\rho_0] < E[\rho] \quad (2.42)$$

$$\langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{V} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{V}_{ext} | \Psi_0 \rangle < \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (2.43)$$

$$F_{HK}[\rho_0] + \langle \Psi_0 | \hat{V}_{ext} | \Psi_0 \rangle < F_{HK}[\rho] + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (2.44)$$

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



## 2.5.2 As equações de Kohn-Sham

Um importante passo, em direção à aplicabilidade da DFT, foi dado por Kohn e Sham em 1965 [54]. Neste trabalho eles propuseram reescrever o termo  $F_{HK}$  da seguinte forma:

$$F_{HK}[\rho] = \underbrace{T_0[\rho] + V_c[\rho]}_{T[\rho]} + \underbrace{V_H[\rho] + V_x[\rho]}_{U[\rho]} \quad (2.45)$$

na equação 2.45, a energia cinética  $T[\rho]$  possui o termo  $T_0[\rho]$ , que é definido como o funcional energia cinética para os elétrons na condição deles não serem interagentes. O outro termo,  $V_c$ , descreve a energia de correlação eletrônica. O potencial elétron-elétron,  $U[\rho]$ , por sua vez, também pode ser escrito como uma soma de dois termos:  $V_H[\rho]$ , que é a contribuição coulombiana e o segundo termo,  $V_x[\rho]$ , é a interação eletrônica de troca (*exchange*). Rearrmando a equação 2.45, podemos unir o segundo e o quarto termo do segundo membro da expressão 2.45 em um único termo, que conhecemos como o funcional de troca e correlação (*exchange-correlation*)

$$V_{xc} = V_c + V_x. \quad (2.46)$$

Assim, podemos escrever que:

$$E[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (2.47)$$

O primeiro termo do segundo membro da equação acima, está associado com um sistema de elétrons não interagentes, devido ao termo  $T_0[\rho]$  não corresponder à energia cinética do sistema real. O termo  $V_{xc}[\rho]$  na equação 2.47 possui todas as informações excluídas dos outros termos.

O correspondente hamiltoniano de Kohn e Sham da equação 2.47 é:

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \int \frac{\rho(r^j)}{|\vec{r} - \vec{r}^j|} d\vec{r}^j + \hat{V}_{xc}[\rho] + \hat{V}_{ext}[\rho] \quad (2.48)$$

Desta forma, podemos reescrever a equação correspondente ao funcional da

energia da seguinte forma:

$$E[\rho] = T_0[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + V_{xc}[\rho] + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.49)$$

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

$$\int d\vec{r}\rho(\vec{r}) - N = 0 \quad (2.50)$$

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

$$\frac{\delta}{\delta\rho} \left\{ E[\rho(\vec{r})] - \gamma \left[ \int d\vec{r}\rho(\vec{r}) - N \right] \right\}_{\rho=\rho_0} = 0 \quad (2.51)$$

Substituindo a energia  $E[\rho]$ , dada pela equação 2.49, na equação 2.51, temos:

$$\frac{\delta}{\delta\rho} \left\{ T_0[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + V_{xc}[\rho] + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} - \gamma \left[ \int d\vec{r}\rho(\vec{r}) - N \right] \right\}_{\rho=\rho_0} = 0 \quad (2.52)$$

O processo de minimização leva à expressão

$$\frac{T_0[\rho_0]}{\delta\rho_0} + \frac{\delta V_{xc}[\rho_0]}{\delta\rho_0} + V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' - \gamma = 0 \quad (2.53)$$

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

$$\rho_0(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.54)$$

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

Da equação 2.53, podemos definir um potencial efetivo expresso por:

$$V_{ef}(\vec{r}) = \frac{\delta V_{xc}[\rho_0]}{\delta \rho_0} + V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (2.55)$$

onde é o potencial, de potencial de troca e correlação, dado pela derivada do funcional:

$$E_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial V_{xc}[\rho_0]}{\partial \rho_0} \quad (2.56)$$

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

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{ef}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (2.57)$$

As expressões 2.53, 2.55 e 2.57 são conhecidas como as equações de Kohn-Sham. As funções  $\phi_i(\vec{r})$  são os orbitais de Kohn-Sham e as energias  $\epsilon_i$  são os correspondentes autovalores de Kohn-Sham.

A equação 2.57 não pode ser resolvida sem o conhecimento prévio da função  $\phi_i(\vec{r})$  pois, para construir  $V_{ef}(\vec{r})$ , é preciso conhecer  $\rho_0(\vec{r})$  que, por sua vez, depende dos  $\phi_i(\vec{r})$ . Assim, trata-se de um problema onde a solução é, a priori, necessária. Isto pode ser contornado mediante uma busca auto-consistente, partindo-se de uma solução tentativa inicial.

Na DFT, o procedimento necessário para a determinação da densidade de carga no estado fundamental compreende várias etapas, a saber:

1. Inicialmente é proposto um valor,  $\rho_i(\vec{r})$ , para a densidade de carga no estado fundamental,  $\rho_0(\vec{r})$ ;
2. Constrói-se em seguida o potencial efetivo  $V_{ef}(\vec{r})$ ;
3. Resolve-se a equação 2.57 para determinar as funções  $\phi_i(\vec{r})$ ;
4. Com estas funções, determina-se uma nova densidade  $\rho_{i+1}(\vec{r})$ ;

5. Compara-se a nova densidade com a densidade anterior,  $\rho_i(\vec{r})$ . Se  $\rho_{i+1}(\vec{r}) \approx \rho_i(\vec{r})$ , então  $\rho_{i+1}(\vec{r})$  é aceita como a densidade procurada. Caso contrário, o ciclo recomeça utilizando, como nova densidade inicial, a última densidade calculada,  $\rho_{i+1}(\vec{r})$ , como a densidade inicial e assim por diante, até que a convergência (critério de precisão adotado pelo pesquisador) seja alcançada.

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

A energia do estado fundamental pode ser obtida a partir da expressão 2.57. Assim, podemos escrever:

$$\sum_{i=1}^N \epsilon_i = T_0[\rho_0] + \int \rho_0 V_{ef}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.58)$$

Substituindo o valor de  $V_{ef}(\vec{r})$  dado em 2.55 na equação 2.49 para  $\rho = \rho_0$ , temos

$$\begin{aligned} E[\rho_0] &= T_0[\rho_0] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_0(\vec{r})\rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + V_{xc}[\rho_0] + \int \rho_0(\vec{r}) d\vec{r} [V_{ef}(\vec{r}) + \\ &- \int \frac{\rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' - E_{xc}(\rho_0(\vec{r}))] \end{aligned} \quad (2.59)$$

Substituindo a equação 2.58 na equação 2.59, chega-se à expressão para a energia total do estado fundamental:

$$E[\rho_0] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_0(\vec{r})\rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + V_{xc}[\rho_0] - \int \rho_0(\vec{r}) E_{xc}(\rho_0(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.60)$$

A expressão 2.60 mostra que a energia do estado fundamental não é simplesmente a soma dos autovalores de Kohn-Sham.

A DFT é, em princípio, um procedimento exato no que se refere aos cálculos propostos dentro das aproximações outras já assumidas, como a aproximação de Bohr-Oppenheimer. Quando aplicada a sistemas reais, mais algumas aproximações devem

ser usadas com o objetivo de tratar o termo associado ao potencial de troca e correlação. Este não possui uma forma universal. As aproximações mais conhecidas para este termo são a aproximação da densidade local, LDA (*Local Density Approximation*) e a aproximação do gradiente generalizado, GGA (*Generalized Gradient Approximation*).

### 2.5.3 A DFT com polarização de spin

Nas seções anteriores foi usada a densidade eletrônica total,  $\rho(\vec{r})$ . Para sistemas magnéticos esta densidade total também pode ser calculada e, como demonstrado pelo primeiro teorema de Hohenberg-Kohn, existe um funcional de  $\rho(\vec{r})$  que dá o momento magnético do sistema. Infelizmente, a forma deste funcional é desconhecida. É possível acrescentar à teoria a informação sobre o spin, que é conhecida como a teoria do funcional densidade com spin (SDFT) [62]. Na SDFT a densidade de estados total pode ser escrita em função de duas densidades, então chamadas densidades de spins:

$$\rho(\vec{r}) = \rho \uparrow + \rho \downarrow \quad (2.61)$$

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

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = O[\rho \uparrow, \rho \downarrow] \quad (2.62)$$

$$\langle \Psi | \hat{E}_{V_{ext}} | \Psi \rangle = E_{V_{ext}}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] \quad (2.63)$$

As propriedades dos observáveis são um funcional da densidade de spins. E a densidade de spin do estado fundamental pode ser obtida pela minimização do funcional da energia  $E_{V_{ext}}[\rho \uparrow, \rho \downarrow]$  do estado fundamental. Para este caso, o primeiro teorema não é provado ser verdadeiro [63, 64], e contraria o teorema original de Hohenberg e Kohn. Mas, assumindo o teorema ser verdadeiro, a correspondência teórica descreve os sistemas quase que totalmente como na DFT sem o termo de spin. Mesmo com a falta de prova teórica, sistemas magnéticos são normalmente tratados

com a Teoria do Funcional-Densidade com Polarização de Spin (SDFT). Nesta tese os sistemas possuem a polarização de spin.

#### 2.5.4 O funcional de troca e correlação

A equação de Kohn-Sham (equação 2.57) pode ser resolvida se o funcional de troca e correlação for conhecido. Duas aproximações frequentemente usadas são a LDA e a GGA.

A mais antiga aproximação é a LDA [55, 57, 58]. Nesta aproximação, o sistema não homogêneo é dividido em pequenos volumes, que chamamos de células e, dentro destas células, a energia é calculada considerando a densidade como sendo aquela de um gás homogêneo. Em cada ponto do espaço a energia de troca e correlação é aproximada localmente pela energia de troca e correlação de um gás de elétrons homogêneo com a mesma densidade eletrônica média da célula.

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

Desse modo temos:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \sum_i \varepsilon_{xc}[\rho] \left( \frac{N_i}{V_i} \right) \quad (2.64)$$

com

$$\varepsilon_{xc}[\rho] = \frac{E_{xc}^{hom}}{N} \quad (2.65)$$

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

$$\rho_i = \frac{N_i}{V_i} \quad (2.66)$$

é a densidade eletrônica de cada célula.

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

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.67)$$

Na equação acima  $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$  representa a função de troca e correlação para o gás homogêneo de elétrons interagentes e é tratada separadamente, ou seja,  $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$ . A contribuição do termo de troca (*exchange*) para um gás de elétrons homogêneo é dada por [38]:

$$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{1}{3}} \quad (2.68)$$

O termo de correlação tem a sua determinação bem mais complexa não podendo ser determinado exatamente, nem mesmo para o caso particular de um gás de elétrons homogêneo. Com isso, aproximações para este termo devem ser efetuadas e uma das mais utilizadas é a parametrização de Perdew e Zunger [56], construída a partir dos resultados obtidos em cálculos de Monte Carlo quântico por Ceperley e Alder [57] para um gás de elétrons homogêneo.

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

A aproximação da densidade local pode ser generalizada de forma a incluir o spin e daí o emprego do termo LSDA (*Local Spin Density Approximation*). Neste caso a expressão 2.67 passa a ter a forma:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho \uparrow(\vec{r}) \rho \downarrow(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})] d\vec{r}, \quad (2.69)$$

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

Se a densidade de carga do sistema não for uniforme, a energia de troca e correlação, calculada usando a densidade de um gás de elétrons uniforme, não será a

escolha correta. Uma forma de melhorar a LDA é fazer com que a contribuição de  $v_{xc}$  de cada célula não dependa somente da densidade local, mas também da densidade das células vizinhas, considerando a taxa de variação entre uma célula e outra. Esta aproximação é chamada de aproximação do gradiente generalizado (GGA- *Generalized Gradient Approximation*) [59, 75, 61]. Enquanto a LDA depende somente da densidade local  $\rho(\vec{r})$ , a GGA também incorpora o gradiente da densidade, na forma de :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d\vec{r} \quad (2.70)$$

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

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

## 2.6 Pseudopotencial

Para a realização dos cálculos da estrutura eletrônica dos sistemas aqui investigados foi utilizada a metodologia do pseudopotencial, conforme implementada no



aplicativo SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) [69, 70].

Para descrever a interação dos elétrons de valência com os elétrons do caroço e com o núcleo atômico, utilizamos a aproximação do pseudopotencial. Nesta aproximação, o átomo é separado em duas regiões distintas. Uma região mais interna, delimitada por um raio de corte arbitrário  $r_{cut}$ , que contém os elétrons caroço (elétrons que não participam das ligações químicas), e uma região externa que contém os elétrons de valência.

Aproximação é baseada no fato de que quando o átomo se encontra em ambientes diferentes os elétrons mais internos sofrem pouca influência deste ambiente. A principal contribuição das funções de onda dos elétrons do caroço, para a ligação química, é forçar as funções de onda dos elétrons de valência/condução serem ortogonais aos estados do caroço [66, 65]. Uma variedade grande de pseudopotenciais pode ser contruída, obedecendo a esta condição de ortogonalidade. Nesta tese, foi utilizada o denominado pseudopotencial de norma conservada, que segue um procedimento proposto por Zunger e Cohen [67].

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

$$R_l^{PP}(r) = R_l^{AE}(r) \quad \text{para } r > r_{cut}; \quad (2.71)$$

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

$$\int_0^{r_{cut}} |R_l^{PP}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_{cut}} |R_l^{AE}(r)|^2 r^2 dr; \quad (2.72)$$

Por sua vez, o quarto critério está relacionado com a energia, requerendo que os autovalores de energia do pseudopotencial e do átomo sejam iguais.

$$\epsilon_l^{PP} = \epsilon_l^{AE}. \quad (2.73)$$

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

Nos cálculos desta tese foi utilizado o pseudopotencial proposto por Troullier e Martins [66]. Nesta aproximação, o número de graus de liberdade para o ajuste do pseudopotencial é aumentado, possibilitando assim uma maior suavização na sua forma.

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

$$\left\{ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(\rho, r) \right\} r R_{nl}(r) = \epsilon_{nl} r R_{nl}(r) \quad (2.74)$$

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

$$V(\rho, r) = -\frac{Z}{r} + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] \quad (2.75)$$

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

Conhecendo a pseudo função de onda  $R_{nl}(r)$ , construímos o pseudopotencial blindado invertendo a equação radial 2.74,

$$V_{scr,l}^{PP}(r) = \epsilon_l + \frac{1}{2rR_l^{PP}} \frac{d^2}{dr^2} [rR_l^{PP}] - \frac{l(l+1)}{2r^2} \quad (2.76)$$

Para que o pseudopotencial seja contínuo é necessário que a pseudo função de onda tenha derivada contínua, no ponto de mínimo, até a segunda ordem. Para o pseudopotencial ser suave, sem singularidade na origem, a pseudo função de onda deve se comportar como  $r^l$  nas proximidades da origem.

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

$$V_{ion,l}^{PP}(r) = V_{scr,l}^{PP}(r) - V_H^{PP}[\rho] - V_{xc}^{PP}[\rho] \quad (2.77)$$

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

## 2.7 Funções base

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

Uma maneira de aumentar a eficiência computacional para o estudo de sistemas muito grandes é utilizar o método de escalonamento linear. Neste tipo de metodologia

é necessário ter funções de base localizadas e levar em conta que o número de funções de base por átomo e o tamanho da região de localização destas funções. Um outro tipo de função base são os orbitais atômicos numéricos, que são mais flexíveis que os orbitais do tipo gaussiano.

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

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

$$\varphi = \sum_i c_i \zeta_i. \quad (2.78)$$

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

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

Uma extensão da ideia de *split valence* para orbitais atômicos numéricos localizados inicialmente foi desenvolvido por Sankey e Nicolaiwsky [71] sendo posteriormente utilizado por Artacho e colaboradores [69].

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

## 2.8 O aplicativo Siesta

O código computacional SIESTA é totalmente autoconsistente, baseado na DFT, e usa pseudopotenciais de norma conservada e uma base de orbitais atômicos numéricos flexíveis para calcular as autofunções do hamiltoniano, sendo esta aproximação denominada de Combinação Linear de Orbitais Atômicos [69]. As simulações realizadas com o SIESTA são baseadas em três partes: geração dos orbitais que irão servir como base, construção das matrizes hamiltonianas de Kohn-Sham (KS) e de *overlap* e ainda a resolução do hamiltoniano através do procedimento de KS. No SIESTA as funções base são pseudo-orbitais atômicos, sendo estes orbitais de valência do estado fundamental do átomo neutro dentro da aproximação do pseudopotencial. Para construirmos as matrizes hamiltonianas e de *overlap* utilizamos a aproximação dos pseudopotenciais não locais, sendo que o hamiltoniano de Kohn-Sham é escrito da seguinte forma:

$$H_{KS} = T + \sum_{at} V_{at}^{local}(\vec{r}) + V_{at}^{nlocal}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}). \quad (2.79)$$

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

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r}) + \delta\rho(\vec{r}) = \sum_{at} \rho(\vec{r} - \vec{R}_{at}) + \delta\rho(\vec{r}) \quad (2.80)$$

Da mesma forma, decompondo o potencial de Hartree, temos

$$V_H[\rho] = V_H[\rho_0 + \delta\rho] = V_H[\rho_0] + \delta V_H[\rho] \quad (2.81)$$

A soma da parte local do pseudopotencial mais o potencial de Hartree gerado pela densidade de carga  $\rho_0$  é definido como sendo o potencial do átomo neutro. Para manter a neutralidade de carga este potencial deve anular-se fora do raio de corte do orbital mais estendido. Desta maneira temos um potencial de curto alcance:

$$V_{at}^{neutro}(\vec{r} - \vec{R}_{at}) = V_{at}^{local}(\vec{r} - \vec{R}_{at}) + V_H[\rho] \quad (2.82)$$

A parte não local do pseudopotencial de curto alcance depende do momento angular e é separado dentro do esquema proposto por Kleinman-Bylander [68]. Então, o hamiltoniano pode ser reescrito como:

$$H_{KS} = T + \sum_{at} V_{at}^{neutro}(\vec{r}) + \sum_{at} V_{at}^{local}(\vec{r}) + \delta V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (2.83)$$

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

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

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\mu\nu} \rho_{\mu\nu} \phi_{\mu}(\vec{r}) \phi_{\nu}(\vec{r}) \quad (2.84)$$

onde  $\mu$  e  $\nu$  percorrem toda a base de orbitais atômicos,  $\phi_{\mu}$ ,  $\phi_{\nu}$  e  $\rho_{\mu\nu}$  é um elemento

da matriz densidade de um elétron. Na descrição dos elétrons do caroço, o pseudopotencial adotado é o pseudopotencial de Troullier-Martins [66], sendo que, na descrição dos elétrons de valência, utiliza-se uma combinação linear de pseudo-orbitais atômicos. Neste caso o problema é encontrar a energia total de Kohn-Sham que tem a seguinte forma:

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | \hat{H}_{KS} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (2.85)$$

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

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

## 2.9 Critérios numéricos

Nos sistemas pesquisados foi utilizada a DFT na aproximação GGA com polarização de spin. Para projetar a densidade de carga no espaço direto e calcular os elementos de matriz do hamiltoniano, foi usado um *grid* com uma energia de corte (*Mesh Cutoff*) de 200 Ry. O critério de convergência da energia total foi de  $10^{-5}$  eV e o critério de tolerância das forças, na otimização das coordenadas, era obtido quando a componente de força, em cada átomo, chegava a um valor menor ou igual a  $0,01$  eV/Å.

No processo de autoconsistência é preciso calcular as médias de funções periódicas dentro da zona de Brillouin, neste caso o valor da densidade de carga. Para isso, foi utilizado o método dos pontos especiais, que permite o cálculo da densidade para ape-

nas alguns pontos (pontos especiais) que são representativos da zona de Brillouin. Para obter estes pontos especiais foi necessário o procedimento de Monkhorst-Pack [73]. Nas simulações o *grid* continha 8 pontos  $\vec{k}$ . Foram feitos testes com mais pontos, porém a energia total do sistema, densidade de estados e estrutura de bandas, não sofreram mudanças significativas com o aumento dos pontos.

Uma monocamada de h-AlN foi otimizada contendo 96 átomos na célula unitária planar retangular com dimensões de  $x = 21,9 \text{ \AA}$  e  $y = 18,9 \text{ \AA}$  e  $z = 10 \text{ \AA}$ . Este tamanho de super célula assegura que, quando considerados vários defeitos pontuais, é suficientemente isolados uns dos outros, evitando assim interações entre defeitos.

A análise comparativa das estruturas com defeitos sempre foi feita relativa a uma camada ideal (sem defeitos). Semelhante aos cálculos anteriores para uma camada de h-BN [29, 30] e para o h-GaN, os sistemas investigados possuem um ambiente rico em N ou em Al, dependendo do reservatório atômico especificamente empregado. A fase natural do Nitrogênio constituinte é o estado gasoso  $N_2$ , com o potencial químico dado por  $\mu_N$ , enquanto a fase usual para o constituinte Al é o sólido, com o potencial químico para estrutura FCC dado por  $\mu_{Al}$ . O potencial químico  $\mu_{AlN}$  para o par AlN em uma monocamada infinita é então descrito como a soma destes dois potenciais químicos dado pela relação termodinâmica da equação 2.86:

$$\mu_{AlN} = \mu_{Al} + \mu_N \quad (2.86)$$

Um procedimento semelhante pode ser aplicado em relação a diferentes impurezas devido a outros do que os que constituem a camada perfeita de diferentes espécies químicas.

Três tipos diferentes de defeitos pontuais em uma monocamada de nitreto de alumínio são consideradas, a saber:

1. uma vacância de Al ou de N na monocamada tendo os sistemas  $V_{Al}$  e o  $V_N$ ;
2. um defeito anti-sítio, ou seja, na região que deveria ter um átomo de N é colocado um átomo de Al ( $N_{Al}$ ), ou vice-versa ( $Al_N$ );



3. um defeito substitucional - quando um átomo de um elemento químico diferente de N e Al ocupa um sítio de N ou Al na rede (por exemplo, átomo de C no sítio do Al ( $C_{Al}$ ) e um átomo de Si no lugar de um N ( $Si_N$ ), respectivamente).

Para a determinação da estabilidade de defeitos, em relação a um material perfeito, calculamos a energia de formação deste. A energia de formação depende das condições ambientes, ou seja, das concentrações dos materiais envolvidos, da temperatura, pressão, e.t.c. Nos sistemas investigados neste trabalho, não consideramos a dependência implícita da temperatura e da pressão no potencial químico devido a utilização da DFT [29].

A energia de formação  $E_{form}$  do defeito correspondente a um anti-sítio ou um defeito de substitucional  $X_Y$ , em que o átomo de X ocupa o sítio do átomo Y é dado pela expressão:

$$E_{form}[X_Y] = E_{tot}(h - AlN + X_Y) - E_{tot}(h - AlN) - \mu_X + \mu_Y \quad (2.87)$$

A energia de formação  $E_{form}$  de defeitos para uma vacância  $V_X$ , é, então, definido por:

$$E_{form}[V_X] = E_{tot}(h - AlN + V_X) - E_{tot}(h - AlN) + \mu_X \quad (2.88)$$

Em ambas as expressões 2.87 e 2.88,  $E_{tot}(h - AlN + X_Y)$  e  $E_{tot}(h - AlN + V_X)$ , são as energias totais das camadas de h-AlN com um defeito, enquanto  $E_{tot}(h - AlN)$  é a energia total de uma folha de h-AlN ideal. Para a determinação dos potenciais químicos  $\mu_X$  e  $\mu_Y$ , com X corresponde a N e Y em Al,  $\mu_N$  (-321,51 eV) é obtido a partir do nitrogênio na fase gasosa, enquanto que para  $\mu_{Al}$  (-165,03 eV) uma fase metálica do alumínio é usado como reservatório para o ambiente rico em Al, a restrição expressa pela equação 2.86 com  $\mu_{AlN}$  (-484,88 eV). Todos os valores de energia apresentados aqui estão relacionados com resultado de energia total dado pelo SIESTA para cada sistema estudado. Quando as diferenças de energias são consideradas o valor de energia de referência  $E_{tot}(h - AlN)$  é atribuída a 0 eV.

Para avaliar a estabilidade de um sistema modelo de AlN, foi utilizada a energia de coesão por átomo  $E_{\frac{coe}{ato}}$  definida como segue:

$$E_{\frac{coe}{ato}} = [E_{tot} - (n_{Al}E_{Al} + n_N E_N)] / (n_{Al} + n_N) \quad (2.89)$$

onde  $E_{tot}$  é a energia total do sistema modelo,  $n_N$  e  $n_{Al}$  são os números de átomos de N e Al por célula unitária, e  $E_N$  e  $E_{Al}$  são as energias das espécies isoladas de N e Al, respectivamente.

Com o objetivo de testar a validade do nível de teoria usado para investigar h-AlN, também foi calculado o sistema 3D do AlN na fase wurtzita (wz-AlN). Para o parâmetro de rede do wz-AlN foi obtido 3,10 Å (que pode ser comparado com o valor experimental de 3,11 Å [1]), enquanto que para o seu valor de *band-gap* calculado foi 4,44 eV, este valor é menor que o valor experimental, devido ao cálculo DFT, ser feito para o estado fundamental, não apresentando assim o valor do *band-gap* mais próximo do experimental.

Para a análise dos sistemas com hidrogenados e fluoretados foram modificados alguns parâmetros nas equações que serão apresentados no próximo capítulo.

### 3. RESULTADOS

Este capítulo apresenta os resultados obtidos para os sistemas bidimensionais, apresentando o nitreto de alumínio bidimensional perfeito, o estudo dos defeitos incorporados, resultados já publicados [32] e no apêndice A se encontra o artigo do trabalho. Foi estudado ainda o nitreto de alumínio com adição de átomos de hidrogênio (H) e átomos de flúor (F).

A monocamada de nitreto de alumínio (h-AlN), considerada neste trabalho, é totalmente planar e as propriedades estruturais e eletrônicas deste material proposto são compatíveis com sistemas já existentes.

Na fabricação dos materiais é sempre possível que haja a ocorrência de defeitos de forma acidental ou proposital. Estas ocorrências possibilitam a mudança das propriedades estruturais e eletrônicas de forma a obter um benefício ou verificar os prejuízos destas incorporações.

São apresentados também os resultados para as energias de formação de defeitos na rede do h-AlN como vacâncias, anti-sítios e impurezas, juntamente com as consequentes implicações nas propriedades estruturais e eletrônicas na folha de h-AlN. Verificou-se ainda que ao funcionalizar o material com a adição de hidrogênio e flúor na superfície da monocamada perfeita podem tornar o material com características metálicas ou isolantes e modificar a geometria dos sistemas.

#### 3.1 *O nitreto de Alumínio bidimensional*

A monocamada de h-AlN pura, com os átomos nas posições mais estáveis é mostrada na figura 3.1. O comprimento de ligação Al-N é 1,82 Å está em concordância com trabalhos anteriores [75, 76, 77] nos quais os autores, diferentemente do presente trabalho para esta rede que é periódica no plano  $XY$ , adotaram condições periódicas

de contorno em uma única direção e o restante foi saturado com átomos de hidrogênio.

Em trabalho experimental recente foi evidenciada a monocamada de nitreto de alumínio, crescida em um substrato de prata [78], mostrando que este sistema é estável e comprovando os resultados teóricos apresentados na presente tese.

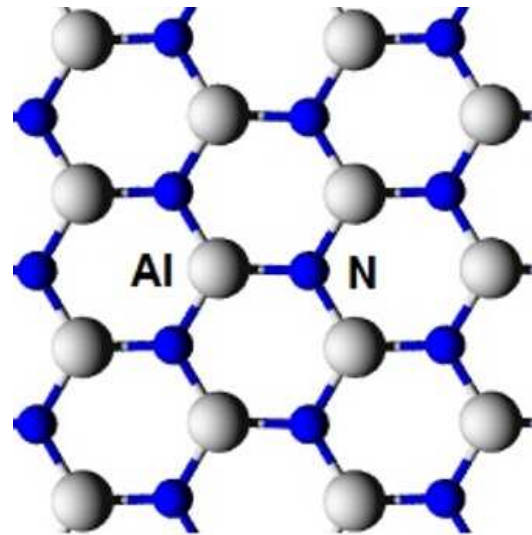


Fig. 3.1: A monocamada de nitreto de alumínio. Em azul, os átomos de nitrogênio e em cinza, os átomos de alumínio. Neste figura está a representação de uma porção da supercélula vista de cima. O sistema possui condição periódica no plano  $XY$ . Acima e abaixo da estrutura há vácuo. As posições dos átomos mostradas na figura são as finais obtidas após a otimização da geometria com dinâmica molecular.

Para analisar a estabilidade energética foi calculada a energia de coesão por átomo, utilizando a equação 2.89, para a monocamada de h-AlN perfeita e infinita, resultando em valor igual a  $-5,03$  eV/átomo. Para o bulk wz-AlN, foi obtido  $-5,36$  eV/átomo, enfatizando que a folha perfeita de h-AlN possui uma energia de coesão como valor apenas 6% menor do que o sólido cristalino wz-AlN, o que pode ser visto como um indício qualitativo para a possível produção de monocamadas individuais de h-AlN.

Os orbitais no h-AlN exibem uma hibridização  $sp^2$ , pois somente participam orbitais s e p nas ligações e uma vez que os átomos de Al possuem três elétrons de valência e os átomos de N possuem cinco elétrons de valência, sendo que dois elétrons por cada átomo de N formam um par solitário de orbitais distribuídos perpendicularmente ao plano da folha como mostra a figura 3.2, considerando que os elétrons mais internos

não participam diretamente das ligações.

A rede hexagonal é uma forte evidência da possível hibridização  $sp^2$ . Como nesta pesquisa é utilizada a técnica do pseudopotencial, os outros 10 elétrons de cada alumínio e os outros 2 elétrons de cada nitrogênio se encontram no caroço, formando o núcleo efetivo.

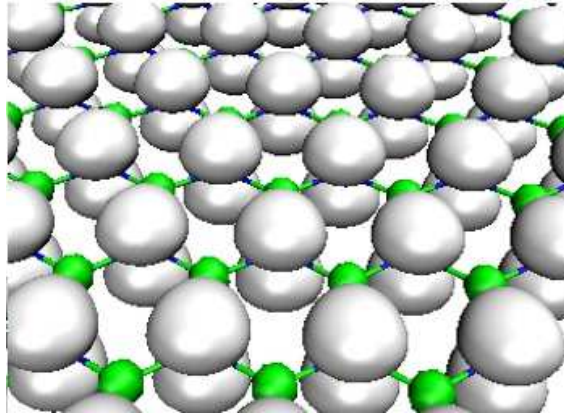


Fig. 3.2: Orbitais tipo  $P_z$  do nitrogênio que formam os pares solitários. Em verde os átomos de alumínio.

Quanto às propriedades eletrônicas do sistema perfeito, o gráfico da figura 3.3 mostra a densidade de estados eletrônicos total (DOS) e a projetada (PDOS) para  $spin-up$  e  $spin-down$  para o h-AlN. Uma vez que ambas as densidades de estados são simétricas, o spin total é nulo. Na região de energia de cerca de -20 eV uma grande contribuição para a DOS vem dos orbitais tipo  $s$  dos átomos de nitrogênio. Na região das energias de banda entre -12 e -5,5 eV, a maior contribuição para a DOS vem dos orbitais tipo  $p$  dos átomos de nitrogênio. Nesta faixa de energia, a contribuição dos orbitais  $p$  do alumínio é mais pronunciada, próximo de -8,0 eV. A contribuição para o topo da banda de valência vem, principalmente, dos pares solitários do N. Acima do nível de Fermi, há uma predominância de orbitais  $p$  dos átomos de Al. Assim, a folha apresenta uma hibridização  $sp^2$  bem definida com os orbitais não ocupados  $p_z$  dos átomos de Al e os pares isolados de N.

A estrutura de bandas do h-AlN apresenta um *band gap* indireto de 2,81 eV definindo o h-AlN como um semicondutor semelhante ao AlN na fase bulk (3D), que tem valor teórico calculado de 4,44 eV, ou seja, a monocamada apresenta um valor menor. O grafeno possui um *band gap* nulo [82] e o valor teórico para a monocamada

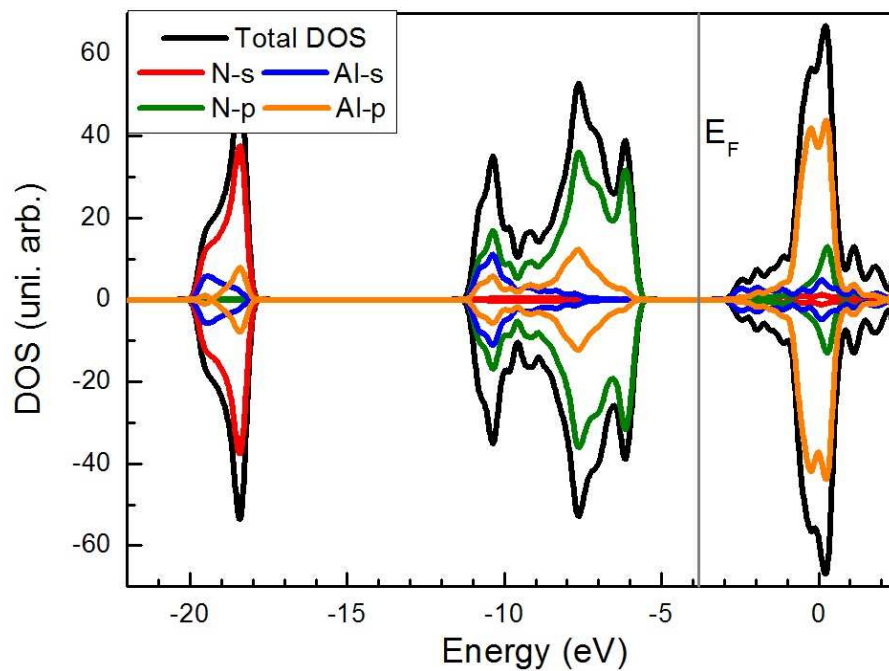


Fig. 3.3: A densidade de estados total e projetada para a folha de AlN para *spin-up* e *spin-down*. Existe uma perfeita simetria entre as duas densidades de estados. As projeções para cada estado dos orbitais participantes das ligações químicas são mostradas acima, sendo que em vermelho aparece o estado 2s do nitrogênio, em azul o estado referente ao orbital 4s do alumínio, em verde a contribuição do orbital 2p do nitrogênio e em laranja o orbital 4p do alumínio. A densidade de estados (DOS) está em unidades arbitrárias e a energia está em elétron-volt.

de nitreto de boro [30] é de 4,75 eV. No gráfico da figura 3.4 é possível observar a estrutura de bandas para a célula unitária da monocamada. A linha tracejada na horizontal indica a posição do nível de Fermi.

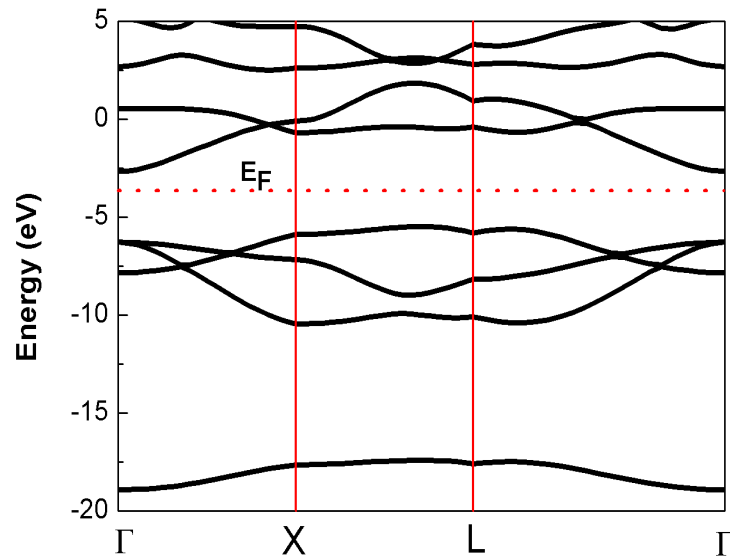


Fig. 3.4: A estrutura de bandas para o material perfeito.

Os resultados apresentados até aqui foram obtidos para a monocamada plana perfeita de AlN. Foi utilizada a mesma metodologia para analisar a estabilidade estrutural e as propriedades eletrônicas de defeitos na monocamada contendo defeitos do tipo: vacâncias, anti-sítios e impurezas substitucionais, que serão descritos a partir da próxima seção.

### 3.2 *Estudo dos Defeitos*

Sabe-se que nem sempre é possível sintetizar um determinado material sem que haja a presença de qualquer tipo de defeito. Nos nanotubos de carbono, por exemplo, podem aparecer defeitos no seu processo de fabricação, tais como pentágonos ou heptágonos em locais onde deveriam existir hexágonos e junção entre nanotubos de quiralidades diferentes, entre outros defeitos. Como qualquer sistema de outro material [29, 30, 83], as propriedades eletrônicas da folha de h-AlN podem ser alte-

radas significativamente pela presença de defeitos. Se defeitos, avaliados como úteis tecnologicamente, de forma controlada forem introduzidos as propriedades podem ser utilizadas em algum experimento ou dispositivo eletrônico, para uma finalidade desejada.

Considerando o exposto, são mostrados os resultados para a energia de formação dos defeitos e, no final do capítulo, apresentamos uma tabela com os valores da energia de formação de todos os sistemas, além da discussão das mudanças na DOS e na geometria dos sistemas com defeito.

Para abordar vacâncias, antissítios e substituições, tais defeitos foram introduzidos, sendo apenas um defeito, por unidade de supercélula, e, posteriormente, o sistema modelo foi submetido à otimização da geometria.

### 3.2.1 Vacâncias

As figuras 3.5a e 3.5b mostram o h-AlN com vacância de alumínio ( $V_{Al}$ ) e com vacância de nitrogênio ( $V_N$ ), respectivamente. Como pode ser visto, a partir da figura 3.5a,  $V_{Al}$ , os átomos vizinhos do N não estão significativamente deslocados das suas posições originais. As distâncias entre os átomos na vizinhança imediata da vacância de Al são 3,16 Å, 3,13 Å e 3,19 Å. Estas distâncias tem valores próximos às distâncias entre os vizinhos mais próximos do nitrogênio se considerada uma monocamada perfeita de h-AlN. Isto indica que, após a otimização da geometria, não houve um grande deslocamento dos átomos de N. Um comportamento muito similar é observado em uma folha de h-BN com vacância de boro ( $V_B$ ) [29, 30]. A presença de uma vacância  $V_{Al}$  na folha de h-AlN gera três ligações pendentes, o que conduz a um valor de spin total de  $S = 3/2$ .

Em contraste com a  $V_{Al}$ , no caso de  $V_N$  (figura 3.5b), os átomos de Al mais próximos ao defeito são mais significativamente deslocados das suas posições de equilíbrio comparando com o sistema perfeito. As distâncias entre eles, depois da otimização, sendo respectivamente 2,84 Å, 3,13 Å e 3,15 Å. Estas distâncias, entre os átomos de alumínio, na proximidade da  $V_N$  tem apenas uma ligação química  $Al - Al$ , correspondendo a 2,84 Å. Um dos dois átomos desta nova ligação desloca-se



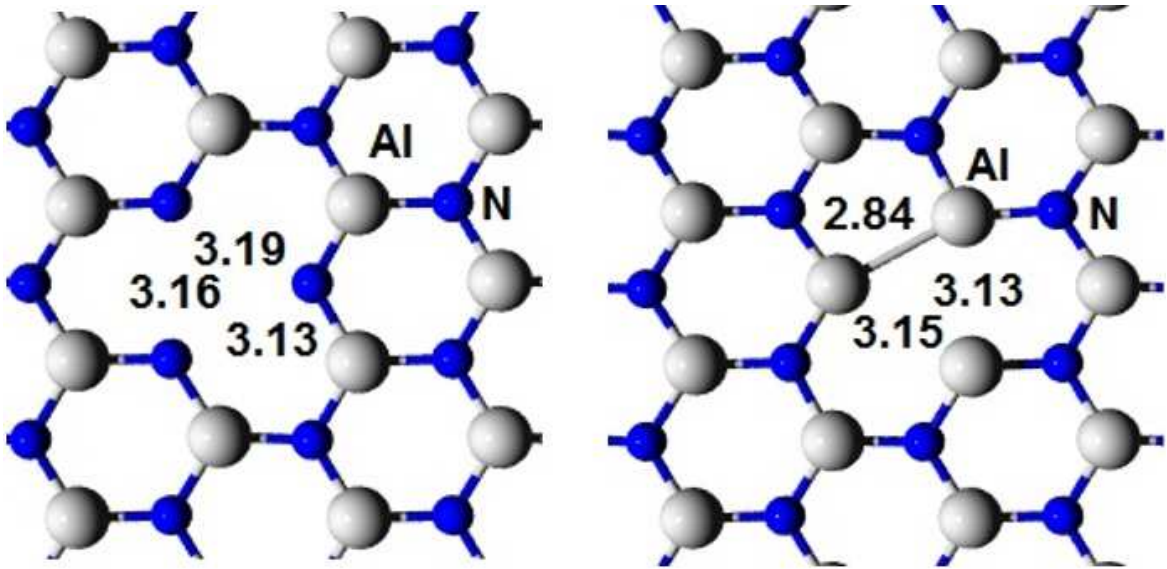


Fig. 3.5: Figuras a e b são as vacâncias de alumínio e nitrogênio respectivamente. Os comprimentos de ligação na vizinhança do defeito estão em Å

de  $0,44 \text{ \AA}$  para fora do plano da folha de h-AlN. O terceiro átomo de Al não forma uma ligação química. Esta situação explica o valor do spin total de  $S = 1/2$ , ou seja, um elétron desemparelhado associado ao  $V_N$ .

A partir da discussão acima, pode ser visto que a incorporação das vacâncias de  $V_{Al}$  e  $V_N$  em uma folha de h-AlN leva a um desequilíbrio na distribuição de spin com valores diferentes para o spin total entre os dois tipos de defeito. Este desequilíbrio geralmente está associado com o efeito Jahn-Teller [79], já identificado na monocamadas de nitreto de boro.

No gráfico da figura 3.6a é mostrada a DOS projetada correspondente a  $V_{Al}$ . Os orbitais  $s$ , associados com os átomos de N próximos da  $V_{Al}$ , aparecem na região de energia  $-18 \text{ eV}$ , enquanto os estados  $p$  podem ser identificados como muito próximos do nível de Fermi. Nenhuma reconstrução significativa nas ligações acontece em torno desta vacância. Consistente com esta situação é a representação do spin líquido, que mostra características semelhantes ao  $N - sp^2$  na distribuição de carga na vizinhança de um  $V_{Al}$ , tal como ilustrado na figura 3.7a.

Existe o aparecimento de uma nova ligação  $Al - Al$  que acontece na  $V_N$  que é possível observar nas alterações correspondentes na DOS projetada (fig. 3.6b). A  $V_N$

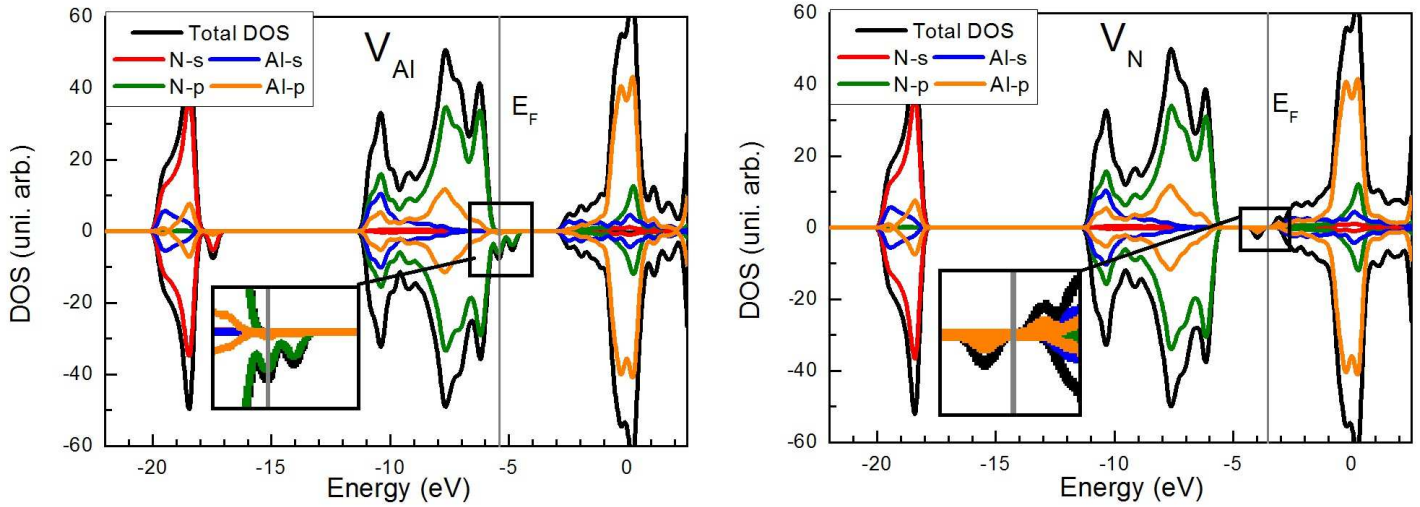


Fig. 3.6: Figura a e b: DOS projetada para  $V_{Al}$  e  $V_N$

apresenta dois estados que estão relacionados com os orbitais  $p$  de Al, um acima e outro abaixo do nível de Fermi, com distribuição de carga correspondente na vizinhança da  $V_N$ , como ilustrado na figura 3.7b.

As energias de formação para  $V_{Al}$  e  $V_N$ , em ambientes ricos em Al e N, estão listados na Tabela 3.1, da página 57. Como pode ser visto a partir desta tabela, a  $V_N$  apresenta um gasto menor de energia para a sua formação, em comparação com a  $V_{Al}$ . Este menor gasto está presente tanto em ambientes ricos em N e Al e é devido à nova ligação química Al-Al na  $V_N$  após a otimização da geometria. Resultado semelhante acontece com a vacância de nitrogênio no estudo da monocamda de nitreto de boro (h-BN) [30].

### 3.2.2 Anti-sítios

Considerando defeitos do tipo intrínsecos, ou seja, formado com átomos de nitrogênio e alumínio, foram observadas diferenças consideráveis entre os dois anti-sítios. No caso do nitrogênio substituindo o alumínio ( $N_{Al}$ ), aparecem ligações de dois átomos de nitrogênio, tal como ilustrado na figura 3.8a. Assim, duas ligações pendentes permanecem.

No caso do alumínio substituindo o nitrogênio ( $Al_N$ ), a substituição de um átomo de Al leva à formação de ligações não simétricas com todos os três átomos

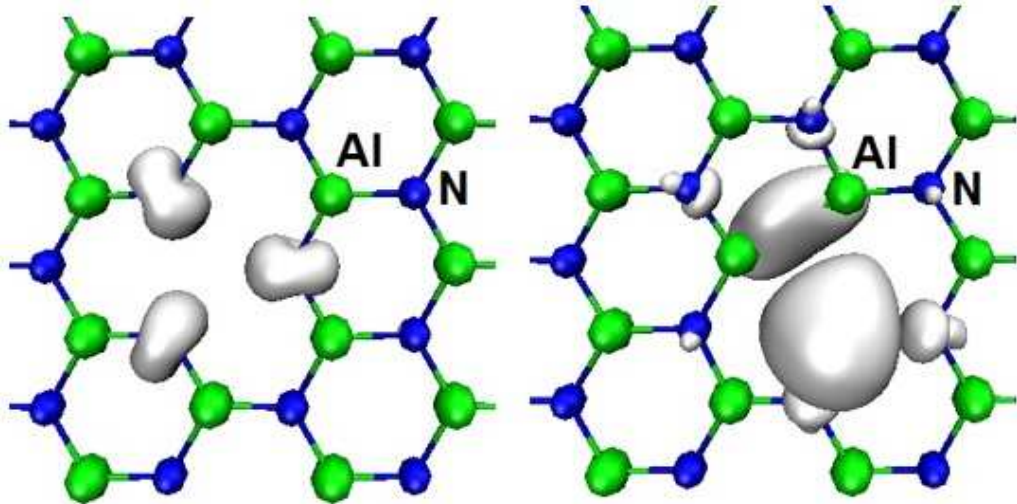


Fig. 3.7: Figuras a e b: Distribuição de carga associada com a diferença de spin para o  $V_{Al}$  e o  $V_N$ . Respectivamente.

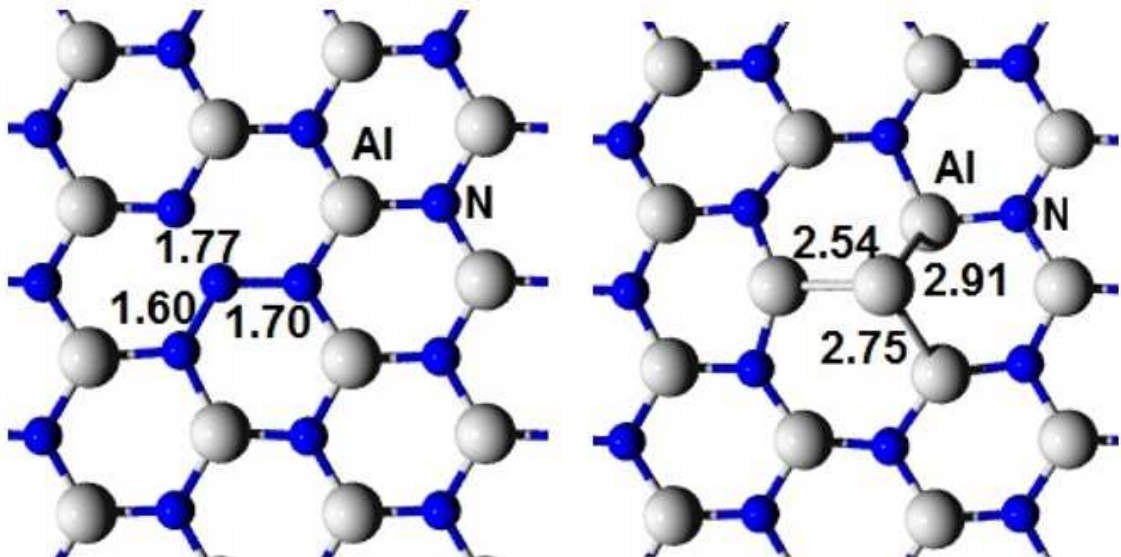


Fig. 3.8: Figuras a e b: Antissítios o  $N_{Al}$  e o  $Al_N$  respectivamente.

vizinhos Al (fig. 3.8b). Esta substituição faz com que um dos átomos de Al seja deslocado para fora do plano da folha h-AlN por um valor considerável de 1,84 Å, dando origem a um sistema não planar.

As energias de formação do  $N_{Al}$  e  $Al_N$  são também apresentados na Tabela 3.1. Os valores, por exemplo, no ambiente rico em Al são, respectivamente, 9,74 eV e 6,73 eV. Estes valores mostram que o  $Al_N$  e o  $N_{Al}$  estão entre os defeitos com maior energia de formação para a monocamada estudada. Isto explica-se possivelmente pela criação da condição, energeticamente desfavorável, das novas ligações Al-Al no  $Al_N$ , ou seja, a energia do orbital antiligante é sempre maior do que a do orbital ligante. No caso de uma ligação diatômica homo-nuclear, isto, formada por dois átomos iguais, o que também leva a uma considerável distorção local. No caso do  $N_{Al}$ , às ligações pendentes é que provoca uma energia de formação maior que dos outros sistemas.

Nos gráficos das figuras 3.9a e 3.9b são exibidas as DOS projetadas para  $N_{Al}$  e  $Al_N$ . No caso da comparação entre  $N_{Al}$  e na rede h-AlN perfeita, vários novos estados (principalmente associados com o orbitais  $p$  dos átomos N) surgem tanto para spin up como para spin down. Isto conduz a uma rede de spin polarizada com um total de spin  $S = 1$ . Na imagem da figura 3.9 encontra-se ilustrado o excesso de spin associado com as ligações pendentes, devido a um defeito de  $N_{Al}$ .

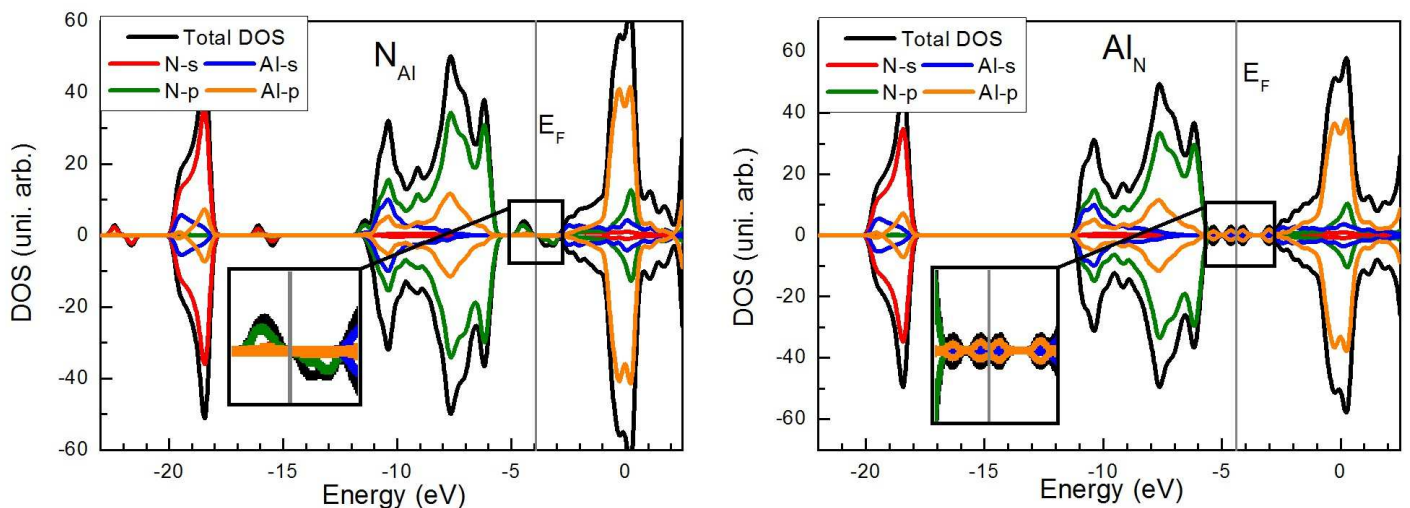


Fig. 3.9: Figuras a e b: DOS projetada.

O defeito  $Al_N$  não introduz um desequilíbrio de spin, uma vez que existe uma

distribuição simétrica de spin entre spin up e spin down devido à falta de ligações pendentes neste caso. No entanto, novos estados que aparecem quando a DOS é comparada com DOS do sistema perfeito h-AlN. Estes estados simétricos aparecem na vizinhança próxima (acima e abaixo) do nível de Fermi (Fig. 3.9b).

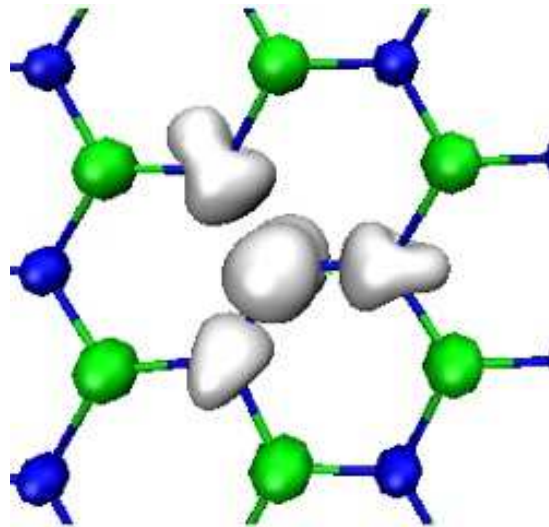


Fig. 3.10: Distribuição de carga associada com o excesso de spin para o  $N_{Al}$

### 3.2.3 Impurezas

Muitas propriedades dos dispositivos semicondutores são devido à presença de impurezas substitucionais. Em razão disto, a possibilidade de implementação de dispositivos baseados em monocamadas sugere um estudo apropriado de impurezas que podem agir como doadoras ou aceitadoras.

Foram utilizados átomos do grupo IV para analisar as impurezas substitucionais de carbono (C) e silício (Si), sendo cada um destes átomos situados na condição substitucional tanto de Al como de N.

Considerou-se a incorporação de C e Si na monocamada de h-AlN devido à importância da utilização destes átomos como impurezas substitucionais para um melhor desempenho eletrônico e óptico do *bulk* de wz-AlN [80, 81] e da adequação do C e Si substitucionais aos átomos nativos da monocamada, gerando novas ligações covalentes, não desfazendo a estrutura do h-AlN bidimensional. Tudo isto em contraste, por exemplo, com muitos outros elementos químicos, tais como o flúor, que podem



causar o rompimento da folha de h-AlN.

As impurezas substitucionais devido à incorporação de um átomo C ( $C_{Al}$ ,  $C_N$ ) e à incorporação de Si ( $Si_{Al}$ ,  $Si_N$ ) em h-AlN são mostrados na figuras 3.11a e 3.11b e 3.14a, 3.14b, respectivamente. Na Tabela 3.1 são listadas as energias de formação correspondentes para estas impurezas.

A partir dos dados da Tabela 3.1 surge um padrão onde a energia de formação é inferior para  $C_{Al}$ , em um ambiente rico em N e, para a  $C_N$ , em meio rico em Al, que pode ser visto como o custo da energia para a estabilização do defeito correspondente.

Este padrão persiste quando as impurezas de Si são incorporados em uma rede de h-AlN, com  $Si_{Al}$ , apresentando um menor custo de energia em um meio rico em N, e com  $Si_N$  sendo mais facilmente formado em um ambiente rico em Al. A presença dos átomos de carbono e silício, no sistema, fizeram com que a energia de formação fosse menor quando comparado com os outros tipos de defeito. Uma causa deste resultado pode ser o fato do módulo do potencial químico destes átomos serem menores que dos átomos de Al e N.

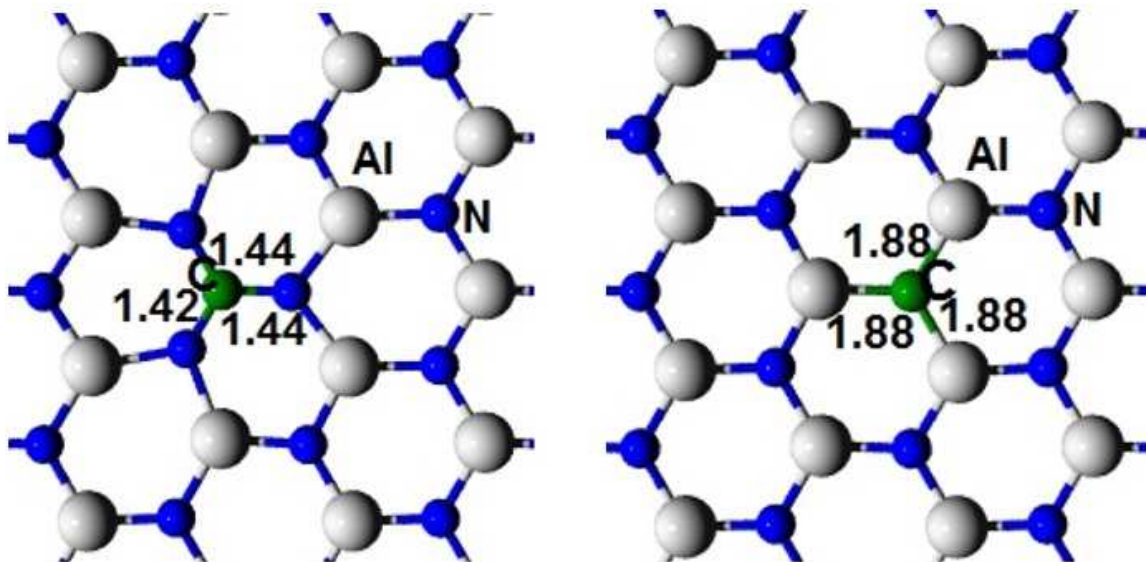


Fig. 3.11: Figuras a e b: Impurezas substitucionais (a)  $C_{Al}$  e (b)  $C_N$  respectivamente.

Considerando-se que a geometria muda devido à incorporação de impurezas, observa-se que os átomos de carbono permanecem no plano da rede de h-AlN. Em contraste, no caso de  $Si_{Al}$ , após otimização, o defeito é deslocado para fora do plano

h-AlN de  $0,46 \text{ \AA}$  e, no caso de  $Si_N$ , o deslocamento do átomo de Si para fora do plano h-AlN é muito mais significativo, sendo  $1,94 \text{ \AA}$ , um valor bem maior para o deslocamento para fora do plano h-AlN quando comparado com o defeito  $Al_N$ .

No entanto, a diferença significativa entre o  $Si_N$  e os defeitos de  $Al_N$  é que o defeito  $Si_N$  é energeticamente mais favorável e, conseqüentemente, mais viável a ser produzido, conforme mostra a tabela 3.1.

As DOS projetadas para  $C_{Al}$  e  $C_N$  são exibidas nos gráficos das figuras 3.12a e 3.12b, enquanto que as distribuições de carga correspondentes, associados com o spin líquido na proximidade de tais defeitos, são mostradas nas Figuras 3.13a, e 3.13b.

No caso da  $C_{Al}$  surgem vários novos estados devido à incorporação do átomo C. Eles são quase simétricos para spin up e spin down no caso do  $C_{Al}$  (Fig. 3.13a), e não simétrica para  $C_N$  (Fig. 3.13b). Na vizinhança próxima, abaixo do nível de Fermi, existe um estado  $p$  devido à impureza do átomo de C. Este estado mostra características semelhantes às de uma impureza doadora rasa, como mostrado no quadro ampliado da figura, nas proximidades do nível de Fermi.

A figura 3.13a ilustra o que é um orbital muito delocalizado associado a  $C_{Al}$ . Devido a esta delocalização orbital, durante a relaxação do sistema modelo, foi necessária a adoção de uma supercélula, contendo 384 átomos (ao invés de 96, para a maioria dos nossos cálculos), de modo a evitar a interação mútua entre os defeitos localizados nas unidades de células vizinhas.

Um comportamento oposto, em comparação com a  $C_{Al}$ , foi identificado no caso do  $C_N$ , conforme mostra a figura 3.13b. Como resultado de um número ímpar de elétrons, associados ao defeito  $C_N$ , um desequilíbrio de spins emerge. No entanto, o estado associado a este excesso de spin situa-se no interior da banda de valência, em conjunto com um estado vazio imediatamente acima do nível de Fermi. Assim, em contraste com o defeito  $C_{Al}$ , conforme a figura 3.13a, o  $C_N$  está associado a um estado bem localizado. Uma característica comum para ambos os defeitos,  $C_{Al}$  e  $C_N$ , é que em ambos os casos o spin total é de  $1/2$ . Isto pode estar relacionado com o tipo de ligação que o carbono faz em uma rede bidimensional.

No caso do  $Si_{Al}$ , os átomos permanecem no plano e o átomo de Si apresenta um

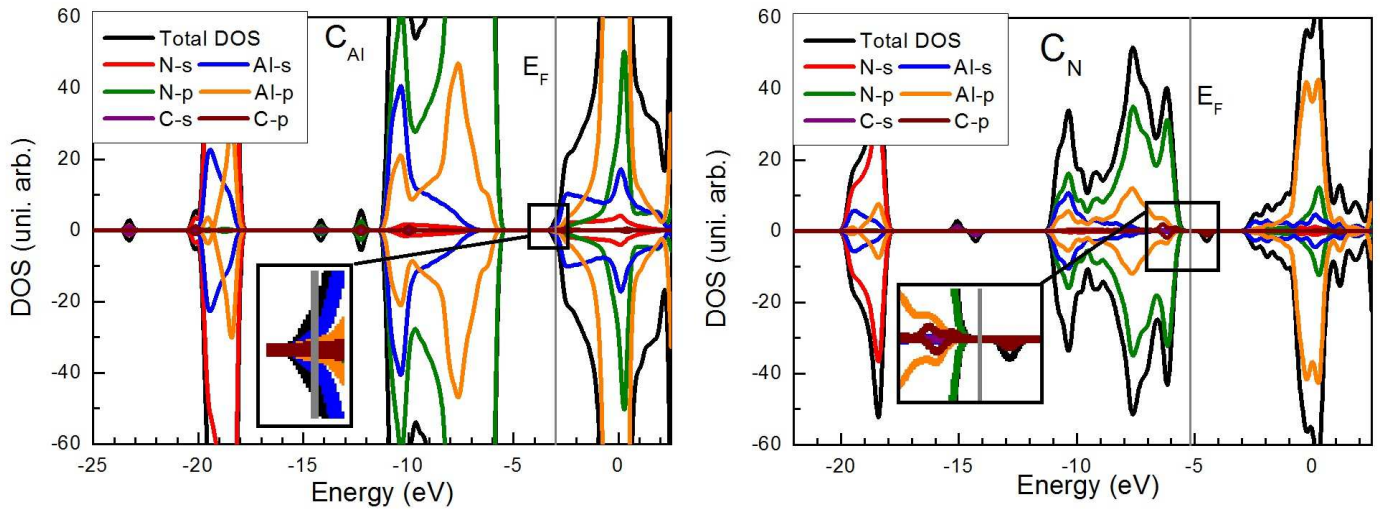


Fig. 3.12: Figuras a e b: DOS projetada para o  $C_{Al}$  e o  $C_N$

comportamento quase simétrico em relação aos átomos vizinhos de N (Fig. 3.14a). O átomo de Si, no  $Si_N$ , sofre um deslocamento do plano de 1,94 Å com a sua configuração sendo semelhante à do  $Al_N$ . (Fig. 3.8b)

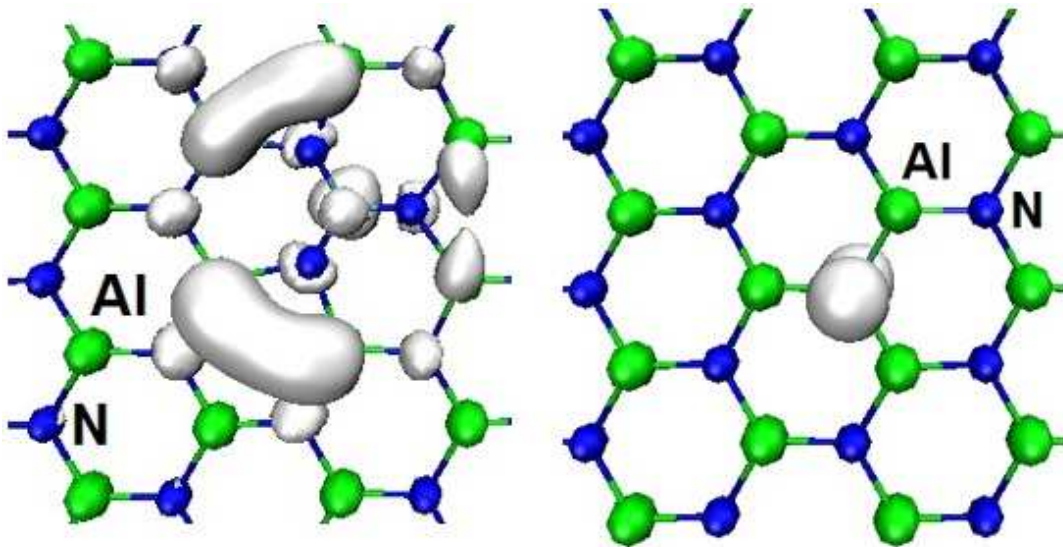


Fig. 3.13: Figuras a e b: Distribuição de cargas associada com ao spin líquido para o  $C_{Al}$  e para o  $C_N$

A DOS projetada para  $Si_{Al}$  e o  $Si_N$  são ilustrados nos gráficos das figuras 3.15a, e 3.15b. Da mesma forma que o  $C_{Al}$  e o  $C_N$  sofrem desequilíbrios de spin correspondendo a um spin total de 1/2,  $Si_{Al}$  e o  $Si_N$  também sofrem. Conforme



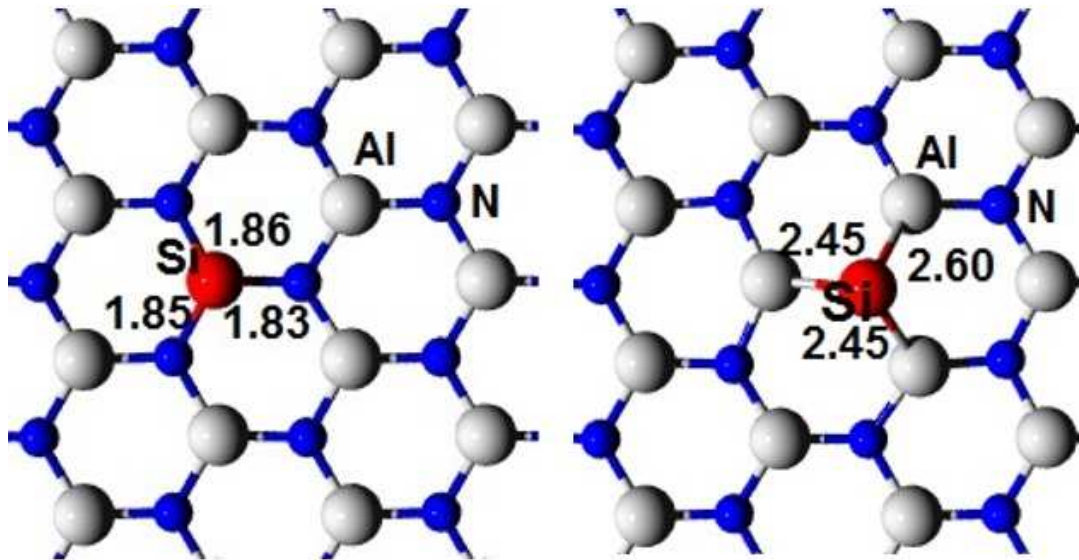


Fig. 3.14: Figuras a e b: Impurezas substitucionais (a)  $Si_{Al}$  e (b)  $Si_N$  respectivamente.

mostra a fig. 3.15a, para  $Si_{Al}$ , em comparação com o perfeito h-AlN, um orbital p do Si emerge, em estreita proximidade abaixo do nível de Fermi, em adição a outro orbital desocupado bem acima dele, ou seja, no interior da banda de condução. A Fig. 3.15b ilustra o fato de que o excesso de spin está associado tanto com o orbital p do Si como para os pares isolados dos átomos de N vizinhos.

Como usado para o caso da impureza de  $C_{Al}$ , para a correta descrição do defeito  $Si_{Al}$ , foi usada uma supercélula maior com 384 átomos. Para  $Si_{Al}$  surgem orbitais p, como se mostra na Fig. 3.16a. Para o  $Si_N$ , como esperado, a distribuição de carga associada com o spin é muito mais localizada (Fig. 3.16b).

Uma característica geral dos defeitos de impureza em h-AlN é o seu custo de energia mais baixo, como julgado pela  $E_{Form}$ , conforme a Tabela 3.1, quando comparado às vacâncias e anti-sítios. A viabilidade, aparentemente aumentada de defeitos substitucionais em h-AlN, pode ter tanto um impacto positivo, quando procurando adaptar as propriedades eletrônicas de um sistema modelo, quanto negativo, devido a impurezas inevitáveis durante o crescimento do material, sobre as possíveis aplicações para h-AlN.

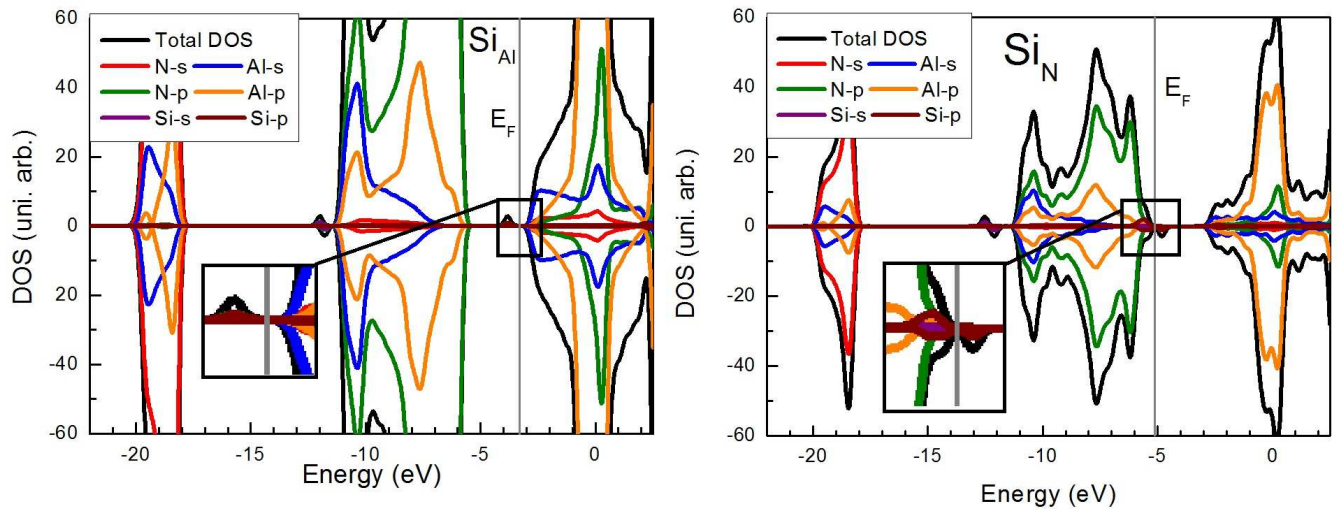


Fig. 3.15: Figuras a e b: DOS projetada para o  $Si_{Al}$  e para o  $Si_N$ .

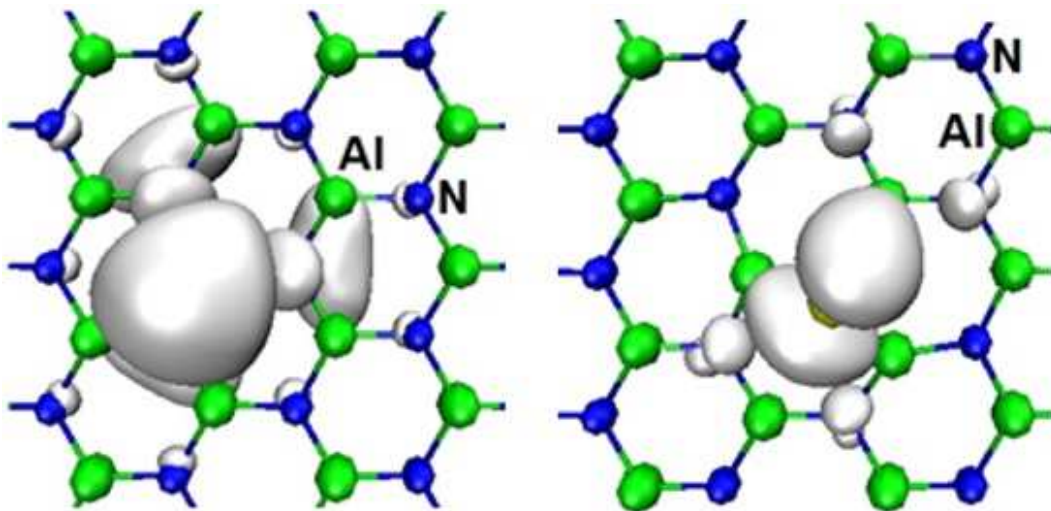


Fig. 3.16: Figuras a e b: Distribuição de cargas associada com o excesso de spin para o  $Si_{Al}$  e para o  $Si_N$  respectivamente.

### 3.2.4 Energia de Formação dos defeitos

A tabela 3.1 mostra um resumo com os valores para a energia de formação para diferentes defeitos incorporados em uma monocamada infinita 2D h-AlN.

Defeito	rico em N	rico em Al
$V_{Al}$	7,79	9,45
$V_N$	4,44	2,78
$N_{Al}$	6,43	9,74
$Al_N$	10,04	6,73
$C_{Al}$	3,41	5,07
$C_N$	4,15	2,49
$Si_{Al}$	0,72	2,38
$Si_N$	4,49	3,13

Tab. 3.1: Energia de formação em eV das monocamadas de nitreto de alumínio (h-AlN) com defeitos em ambientes rico em N e rico em Al. A segunda e terceira colunas mostram a energia de formação em cada tipo de ambiente.

## 3.3 O Nitreto de Alumínio com hidrogênio e flúor

Nesta seção são apresentados os resultados referentes aos sistemas com a adição de hidrogênio e flúor. Inicialmente apresentada-se um pequena análise do sistema sem a funcionalização com hidrogênio e flúor devido às mudanças que foram implementadas.

A monocamada de nitreto de alumínio é utilizada agora como a base para a adsorção de átomos, ou seja, desta vez ao invés de retirar os átomos da monocamada de h-AlN e feita a substituição por outros, foi feita a adição de átomos na superfície do material.

A adição foi realizada de três formas diferentes: a primeira adiciona-se átomos de hidrogênio ou flúor de forma alternada, um átomo colocado num lado da estrutura ligado a um alumínio ou nitrogênio e do outro lado ligado ao mesmo tipo de átomo. No segundo procedimento colocou-se apenas átomos de hidrogênio ou flúor conectados de um dos lados para a mesma espécie química; e no terceiro tipo, considerou-se num lado conectados a um tipo de átomo e no outro lado conectados a outro tipo. Portanto são dois grupos de 5 sistemas para cada tipo de funcionalização.

Para a funcionalização com hidrogênio e flúor alguns parâmetros para as simulações foram alterados. O tamanho da supercélula que, desta vez tem somente 4 átomos, sendo 2 de alumínio e 2 de nitrogênio, e o sistema agora está no plano  $YZ$ . O número de pontos  $k$  foi de  $1X11X11$  devido à célula ser menor e foram atualizados os pseudopotenciais do alumínio e do nitrogênio, além de ter sido aumentada a energia de corte de 200 Ry para 400 Ry, justamente por se ter um sistema menor.

Foi mantido o uso do funcional GGA-PBE com polarização de spin. Também foi utilizada a versão mais recente do código SIESTA. A necessidade de uma célula menor se deu pelo fato do aumento de átomos na estrutura, o que fez o sistema ficar mais "pesado" quando os cálculos foram realizados com supercélulas maiores. Outro motivo foi a facilidade de analisar células menores e a rapidez para a obtenção dos resultados. Acredita-se que o resultado para células maiores sejam os mesmos e futuramente podem ser testados.

Foi realizada uma nova simulação para o h-AlN puro utilizando os novos parâmetros. Alguns resultados foram ligeiramente alterados devido às mudanças implementadas. Quanto à geometria final o sistema perfeito, continua no plano, somente sofrendo uma pequena alteração no valor do comprimento de ligação, passando de 1,82 Å para 1,84 Å.

O sistema bidimensional, conforme mostra a figura 3.17, é visto de um dos lados e de perfil. Nela é possível verificar que a monocamada ainda permanece planar mesmo com algumas modificações nos parâmetros de entrada.

A densidade de estados permaneceu com a mesma forma que no cálculo anterior, como mostra o gráfico da figura 3.18, com os orbitais do tipo  $s$  com menor energia e, do tipo  $p$  com maior energia na região de valência. A linha em cinza representa a posição do nível de Fermi.

O gap de energia sofreu uma alteração, passando de 2,81 eV para 3,30 eV. Isso deu devido ao aumento do número de pontos  $k$  e da energia de corte para as ondas planas. O gráfico da figura 3.19 mostra a estrutura de bandas do material e a linha tracejada em vermelho mostra o nível de Fermi. Vale destacar que, apesar das pequenas modificações, o sistema continua com hibridização  $sp_2$ .

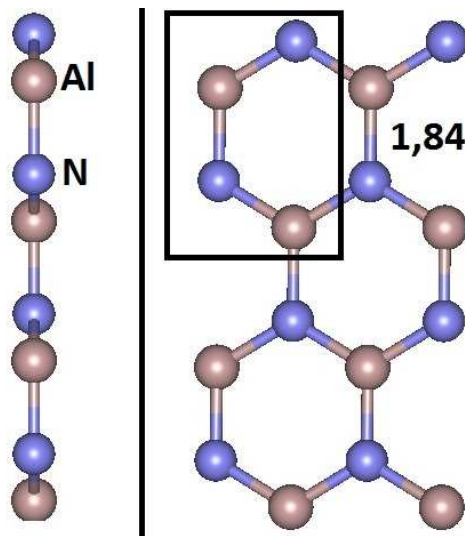


Fig. 3.17: Os átomos da monocamada de nitreto de alumínio vistos de perfil e no topo, nas posições otimizadas, mostrados na figura. Em azul, os átomos de nitrogênio e em vermelho, os átomos de alumínio. O sistema possui condição periódica no plano  $YZ$  e a célula unitária é mostrada dentro do quadrado em preto.

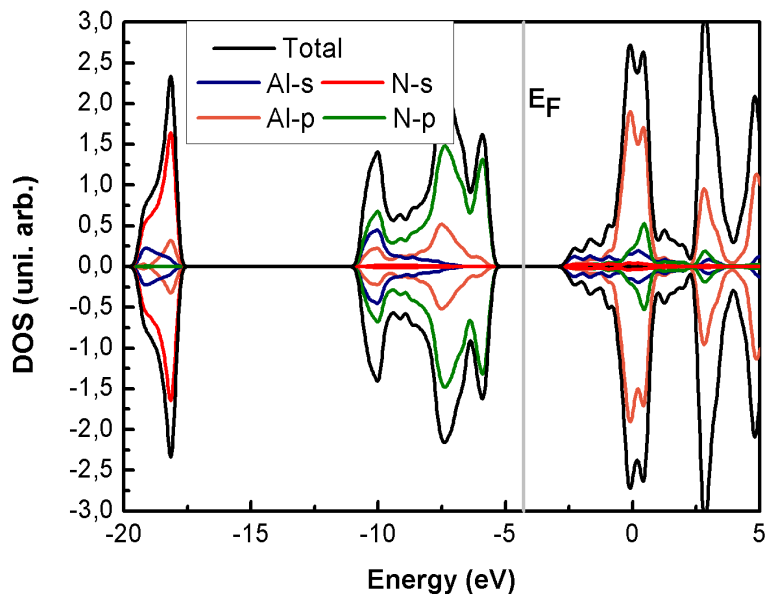


Fig. 3.18: A densidade de estados total da folha de h-AlN para *spin-up* e *spin-down*. Existe uma perfeita simetria entre as duas densidades de estados.

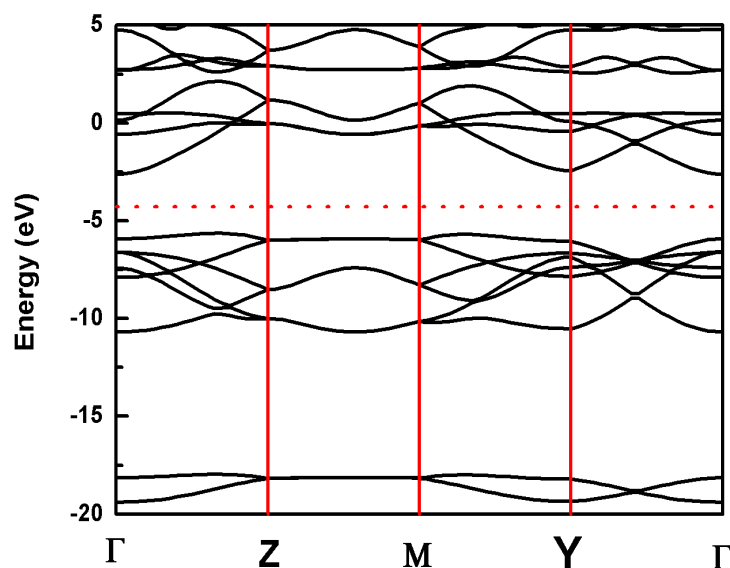


Fig. 3.19: A estrutura de bandas para o material perfeito.

### 3.3.1 Adição de hidrogênio

#### *h-AlN<sub>2</sub>H-Alt*

O primeiro sistema analisado é o nitreto de alumínio com átomos de hidrogênio ligados aos de nitrogênio alternadamente, de lado e do outro do que seria a monocamada de h-AlN (h-AlN<sub>2</sub>H-Alt). No sistema perfeito o comprimento de ligação entre o Al e o N é de 1,84 Å. Agora os comprimentos de ligação ficaram em torno de 2,07 Å, 2,05 Å e 1,99 Å. As ligações entre os átomos de hidrogênio e nitrogênio ficaram em torno de 1,04 Å e 1,05 Å. Este resultado está compatível para o valor do H-N na amônia, que é de 1,01 Å.

A Figura 3.20 mostra a geometria do sistema após a relaxação, no plano YZ. Nesta figura é possível verificar que o sistema deixa de ser planar, devido à presença dos átomos de hidrogênio conectados. Se for considerado que a estrutura sem funcionalização é a estrutura de referência, verifica-se o deslocamento de todos os átomos "para fora" do plano referencial.

Enquanto os dois átomos de alumínio sobem 0,06 Å e 0,47 Å, e um átomo de nitrogênio sobe 0,49 Å, o outro átomo de nitrogênio desce 0,91 Å. Neste caso, a

presença de átomos de hidrogênio na estrutura faz com que o sistema deixe de ser planar.

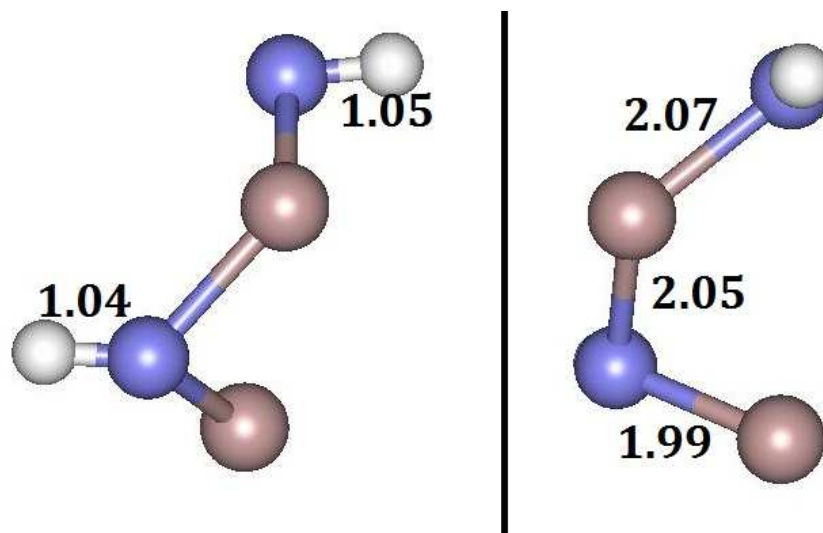


Fig. 3.20: Geometria final do sistema com adição de hidrogênio (branco) de forma alternada ligados aos nitrogênios. Vista de perfil e de um dos lados.

A densidade de estados, total e projetada (DOS-PDOS), é mostrada na figura 3.21. Nela é possível identificar as contribuições de cada orbital dos átomos presentes. É possível verificar ainda que existem estados na região do nível de Fermi, o que dá uma indicação de que o sistema torna-se metálico quando é adicionado hidrogênio ao material, a largura da gaussiana foi de 0,2. Os orbitais p do alumínio dominam esta região. A densidade de estados também mostra que existe uma simetria com relação ao spin up e down, dando um spin líquido nulo.

A tabela 3.2, na página 76, mostra as energias de formação e de coesão para os sistemas com funcionalização de H e F. Foram utilizadas as mesmas equações que para os sistemas com defeitos e os potenciais químicos para os átomos de H e F foram os oriundos das fases gasosas de ambos os sistemas. Verifica-se que este sistema tem energia de formação baixa, o que indica a possibilidade de sua formação. A energia de coesão tem valor próximo ao do sistema planar. O valor é de  $-4,33 \text{ eV/átomo}$ , sendo que a estrutura perfeita possui um valor de  $-5,06 \text{ eV/átomo}$ .

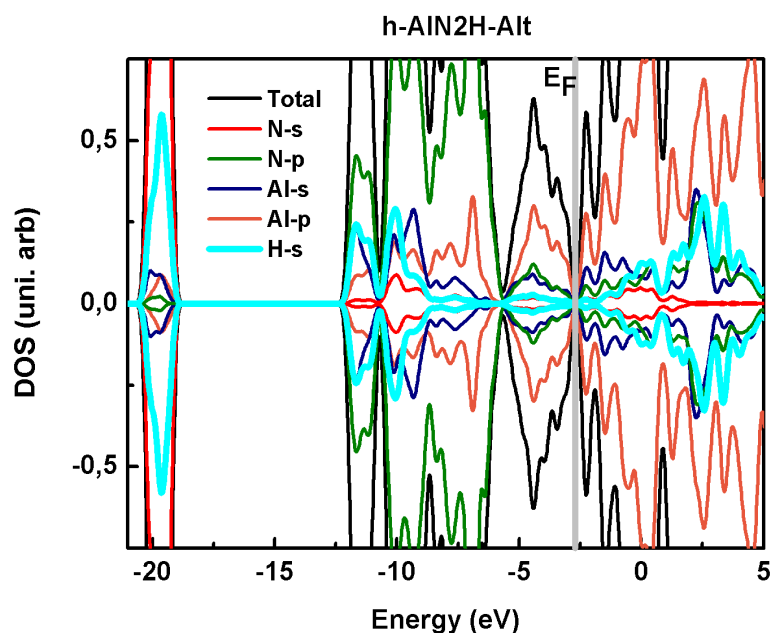


Fig. 3.21: A densidade de estados total e projetada do sistema h-AlN2H-Alt para *spin-up* e *spin-down*.

#### *h-AlN2H-Top*

A Figura 3.22 mostra a geometria do sistema nitreto de alumínio com átomos de hidrogênio ligado aos átomos de nitrogênio somente em um dos lados do sistema (h-AlN2H-Top), após a relaxação. Neste caso, as ligações Al-N foram de 1,99 Å, 2,00 Å e 1,99 Å, apresentando pouca diferença com relação ao sistema anterior. O comprimento da ligação entre os átomos de hidrogênio com os átomos de nitrogênio ficou igual de 1,05 Å.

A figura 3.22 representa da geometria do sistema, o sistema deixa de ser planar devido a presença dos átomos de hidrogênio conectados. Contudo, desta vez ambos os átomos de nitrogênio são deslocados para cima quando, considerado a estrutura sem funcionalização como a estrutura de referência. Os dois átomos de alumínio descem 0,51 Å e 0,44 Å e os dois átomos de nitrogênio sobem 0,24 Å e 0,33 Å.

A densidade de estados, total e projetada (DOS-PDOS), está representada no gráfico da figura 3.23. Verifica-se uma forte contribuição dos orbitais s e p dos átomos de alumínio, s dos átomos de hidrogênio e p dos átomos de nitrogênio na região do nível de Fermi. Também indica que o sistema torna-se metálico quando é adicionado



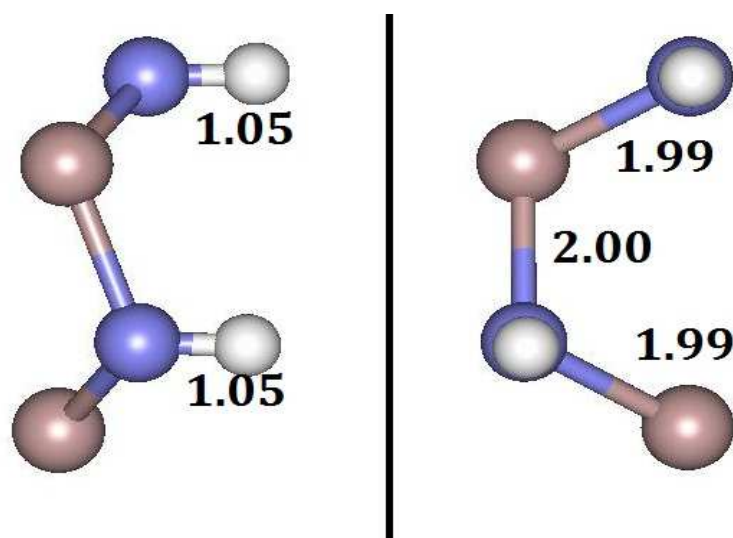


Fig. 3.22: Geometria final do sistema com adição de hidrogênio (branco) somente no topo ligados aos nitrogênios. Vista de perfil e de um dos lados.

hidrogênio ao material. A densidade de estados é simétrica entre o *spin up* e *down*.

Verifica-se na tabela 3.2 que a energia de formação também é baixa, mas quando comparado ao sistema anterior tem um valor de energia ligeiramente maior. A energia de coesão tem um valor de  $-4,28 \text{ eV}/\text{átomo}$ , menor que para o sistema com os átomos de hidrogênio alternados, resultando em uma diferença de  $0,05 \text{ eV}/\text{átomo}$ .

#### *h-Al<sub>2</sub>HN-Alt*

Neste sistema o nitreto de alumínio possui átomos de hidrogênio ligados aos átomos de alumínio de forma alternada, em um lado e no outro, a figura 3.24 mostra o resultado para a geometria do sistema. Quando ligados aos átomos de nitrogênio, o material também deixa de ser planar. O tamanho da ligação Al-N sofre pouca alteração, ficando em torno de  $1,89 \text{ \AA}$  e  $1,90 \text{ \AA}$ . Porém o comprimento de ligação Al-H ficou em  $1,66 \text{ \AA}$ .

O sistema sofreu uma deslocamento do plano para os dois lados de forma simétrica. Enquanto um alumínio desloca-se para fora do plano  $0,38 \text{ \AA}$  o outro também se deslocou de  $0,38 \text{ \AA}$ , e um átomo de nitrogênio se deslocou para um lado com  $0,16 \text{ \AA}$  e o outro para outro lado do plano  $0,16 \text{ \AA}$ .

O gráfico da figura 3.25 mostra a DOS-PDOS do *h-Al<sub>2</sub>HN-Alt*. O sistema

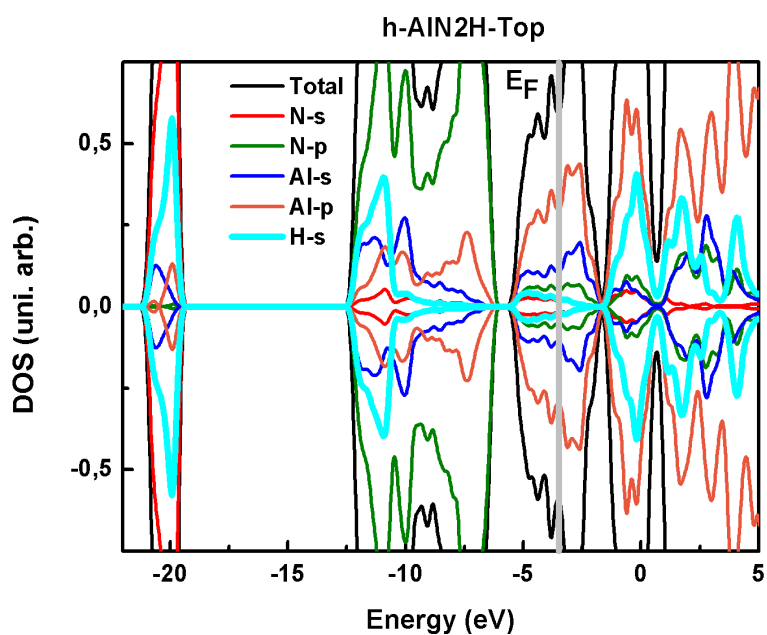


Fig. 3.23: A densidade de estados total e projetada do sistema h-AlN<sub>2</sub>H-Top para *spin-up* e *spin-down*.

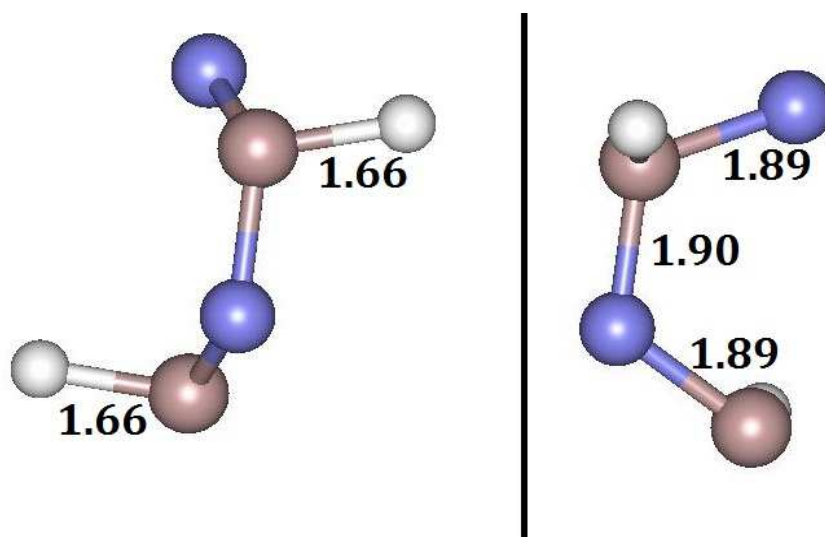


Fig. 3.24: Geometria final do sistema com adição de hidrogênio (branco) de forma alternada ligados aos alumínios. Vista de perfil e de um dos lados.

também tem simetria entre as DOS para spin up e down, sendo que próximo ao nível de Fermi, há uma maior contribuição do orbital s dos átomos de hidrogênio e p dos átomos de nitrogênio. O sistema possui um gap de 0,72 eV. Considerando que o sistema planar possui um gap de 3,30 eV, percebe-se que o sistema apresenta uma redução significativa do gap. Os sistemas anteriores se tornaram metálicos, enquanto este se tornou semiconductor tipo p.

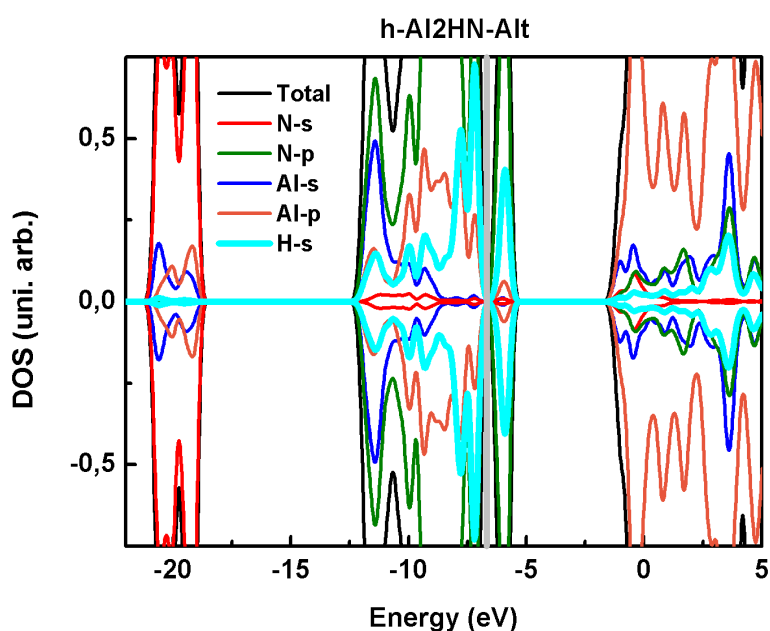


Fig. 3.25: A densidade de estados total e projetada do sistema h-Al<sub>2</sub>HN-Alt para *spin-up* e *spin-down*.

Com relação à energia de formação, o sistema tem um valor maior de energia para ser formado quando comparado aos dois sistemas anteriores ficando em 3,22 eV. O sistema possui característica de aceitador, pois apresenta níveis vazios próximos a banda de valência. A energia de coesão do sistema apresenta um dos maiores valores, comparado ao sistema perfeito e todos os sistemas analisados, com valor de  $-3,94 \text{ eV}/\text{átomo}$ .

#### *h-Al<sub>2</sub>HN-Top*

Este sistema é o nitreto de alumínio com átomos de hidrogênio ligado aos átomos de alumínio somente de um lado. A Figura 3.26 mostra a geometria final após

a relaxação. As ligações Al-N apresentaram o mesmo valor de 1,88 Å, e a ligação Al-H ficou em 1,70 Å. A simetria também fica evidente no deslocamento do plano de referência, que ficou em torno de 0,04 Å para os dois átomos de alumínio que sobem e em 0,33 Å para os dois átomos de nitrogênio que descem.

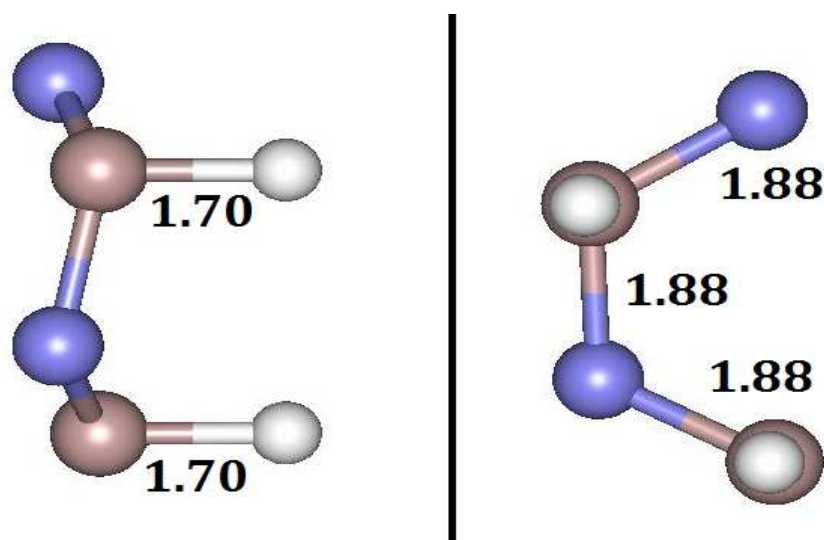


Fig. 3.26: Geometria final do sistema com adição de hidrogênio (branco) somente no topo ligados aos alumínio. Vista de perfil e de um dos lados.

A figura 3.27 mostra a DOS-PDOS deste sistema. Este é o primeiro material funcionalizado que apresentou spin diferente de zero. O valor do spin líquido é igual a 1 e indica que existem dois estados pendentes, relacionados aos orbitais p do nitrogênio mostrado na DOS com spin down.

A DOS-PDOS é assimétrica quando comparada com a estrutura perfeita e, próximo ao nível de Fermi, os orbitais s do hidrogênio e p do alumínio predominam. O sistema tem características de semicondutor tipo p mas o gap é praticamente nulo, assim como no caso do grafeno.

Este é o material, entre os sistemas funcionalizados com hidrogênio, com maior energia de formação, 3,26 eV e, a exemplo do sistema anterior, tem baixa energia de coesão  $-3,93 \text{ eV/átomo}$ , quando comparado ao sistema puro.

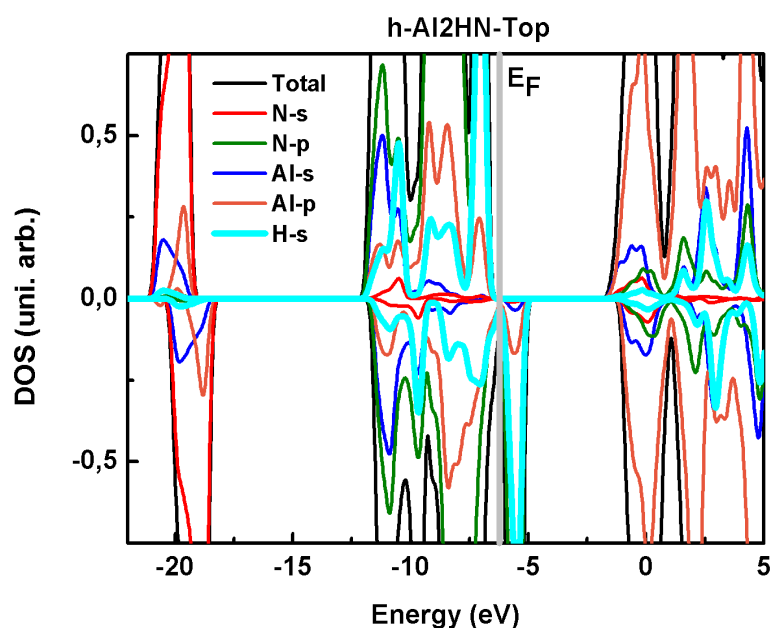


Fig. 3.27: A densidade de estados, total e projetada, do sistema h-Al<sub>2</sub>HN-Top para *spin-up* e *spin-down*.

#### *h-Al<sub>2</sub>HN<sub>2</sub>H*

A Figura 3.28 mostra o último sistema que foi funcionalizado com átomos de hidrogênio ligados aos átomos de nitrogênio de um lado e aos átomos de alumínio do outro lado. Neste caso, todos os átomos do sistema base foram funcionalizados.

Os átomos de hidrogênio adicionados aos de nitrogênio ficaram com comprimentos de ligação 1,04 Å e, os ligados aos átomos de alumínio, ficaram com 1,59 Å. As ligações Al-N ficaram em 1,97 Å e 1,98 Å, respectivamente. Além de serem consideravelmente maiores que no sistema planar. O deslocamento dos átomos de alumínio para fora do plano em um lado foi de 0,31 Å e 0,36 Å e, dos átomos de nitrogênio para fora do plano no outro lado foi de 0,41 Å e 0,34 Å.

A figura 3.29 mostra a DOS-PDOS com spin total nulo. Mas, diferentemente de todos os sistemas anteriores, este teve o seu gap aumentado, passando de 3,30 eV, no sistema puro, para 4,32 eV. Próximo ao nível de Fermi existe uma predominância do orbital s do hidrogênio e dos orbitais p do nitrogênio e do alumínio.

Para a formação deste sistema, a tabela 3.2 mostra que haverá energia de -1,28 eV. Este resultado é diferente entre todos os sistemas funcionalizados, pois foi

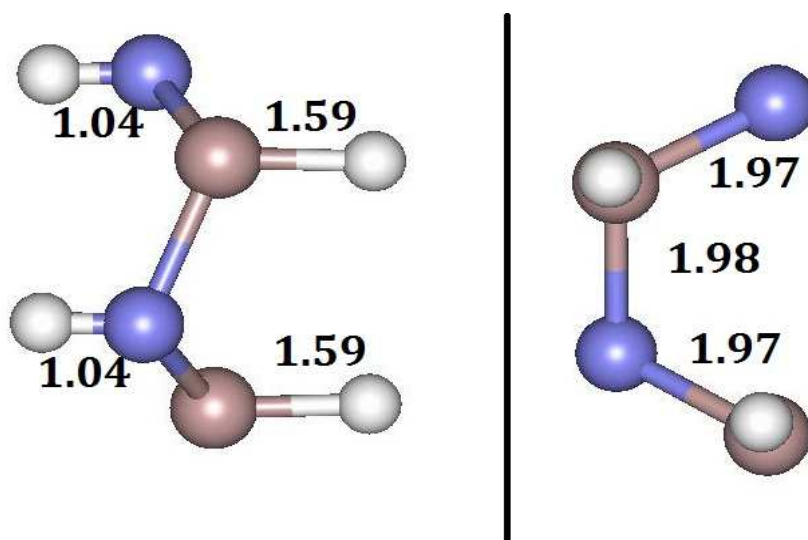


Fig. 3.28: Geometria do sistema nitreto de alumínio com hidrogênios (branco) ligado aos nitrogênios para baixo e alumínio para cima.

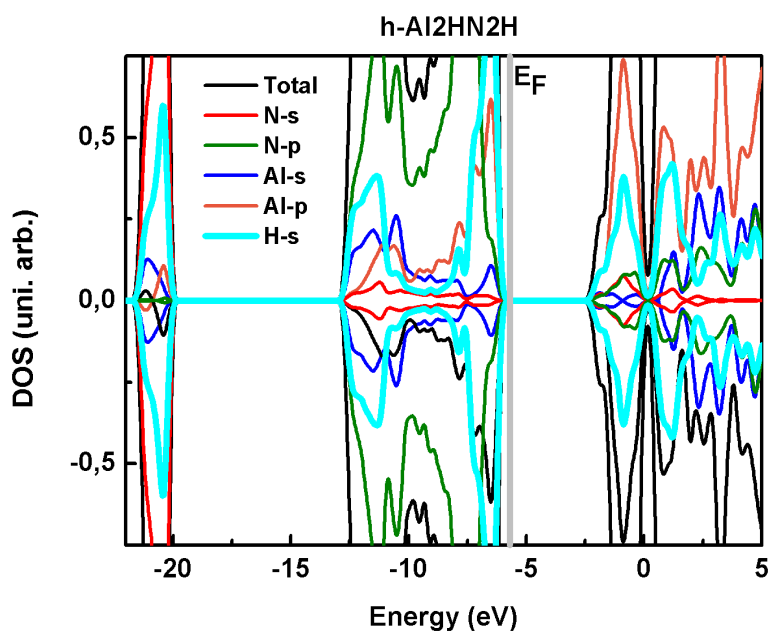


Fig. 3.29: A densidade de estados total e projetada do sistema  $h\text{-Al}_2\text{HN}_2\text{H}$  para *spin-up* e *spin-down*.

o único que apresentou resultado negativo para a energia de formação. Este sistema apresentou também o maior valor absoluto de energia de coesão entre os sistemas analisados igual a  $-4,35 \text{ eV/átomo}$ . Assim este sistema se apresenta como o mais estável juntamente com os sistemas que adicionam somente átomos de hidrogênio aos átomo de nitrogênio.

### 3.3.2 Adição de flúor

#### *h-AlN<sub>2</sub>F-Alt*

O primeiro sistema aqui tratado é o nitreto de alumínio com átomos de flúor ligados aos átomos de nitrogênio alternados em de um lado e do outro lado, respectivamente. A Figura 3.30 mostra o resultado deste sistema. Nele os átomos de flúor não se conectam aos nitrogênios. Um átomo de flúor fica a  $2,80 \text{ \AA}$  de um nitrogênio e o outro prefere se ligar ao alumínio, mas com uma ligação longa de  $1,84 \text{ \AA}$ . As ligações Al-N ficaram em torno de  $1,96 \text{ \AA}$ ,  $1,99 \text{ \AA}$  e  $1,95 \text{ \AA}$ . O deslocamento dos Al do plano fica em torno de  $0,72 \text{ \AA}$  para cima e  $0,66 \text{ \AA}$  para baixo, dos nitrogênios  $0,48 \text{ \AA}$  para cima e  $0,41 \text{ \AA}$  para baixo.

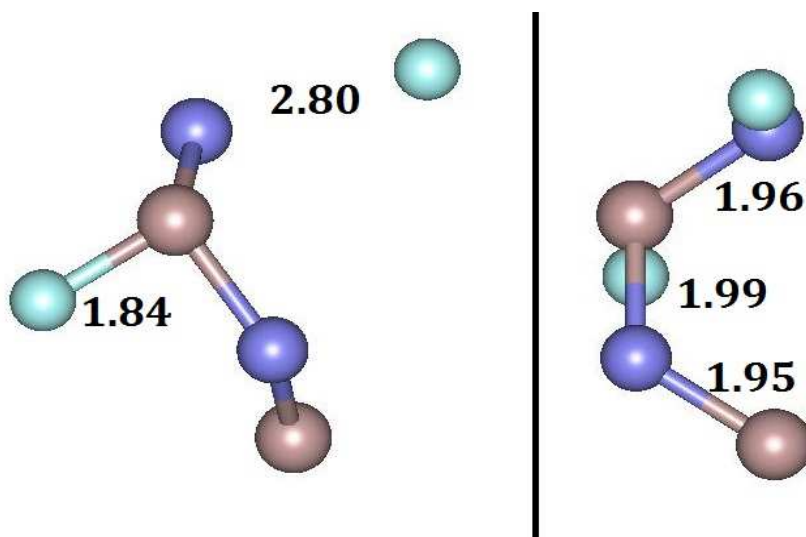


Fig. 3.30: Geometria final do nitreto de alumínio com flúor (azul) ligado aos nitrogênios alternadas em cima e em baixo.

A DOS-PDOS é assimétrica, quando comparada com os sistema perfeito, como

mostrada no gráfico da figura 3.31. O valor da diferença de spin deu  $1/2$ . Próximo ao nível de Fermi os orbitais p do flúor e nitrogênio predominam e mostram que o sistema se torna metálico.

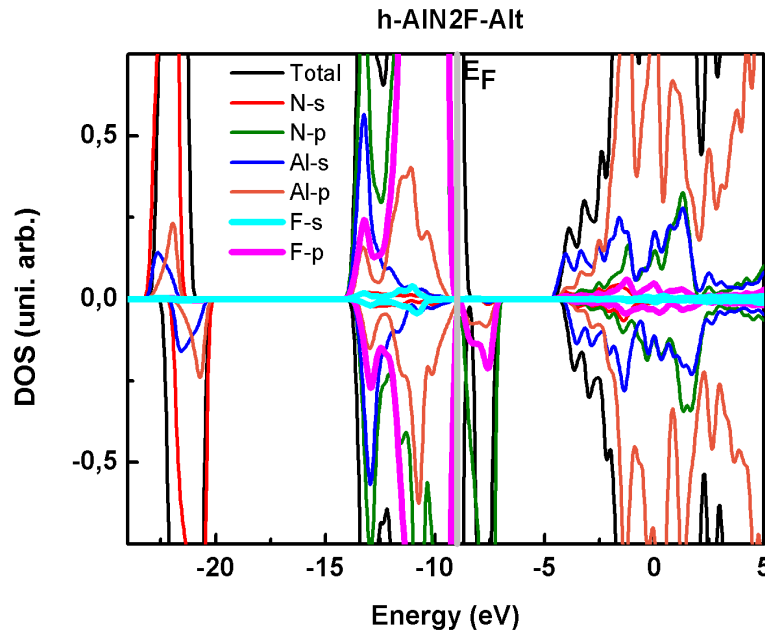


Fig. 3.31: A densidade de estados total e projetada do sistema h-AlN<sub>2</sub>F-Alt para *spin-up* e *spin-down*.

A energia de formação e de coesão é mostrada na tabela 3.2. Os valores para a formação do flúor são consideráveis. No caso do h-AlN<sub>2</sub>F-Alt o valor para a formação foi de 13,55 eV e coesão foi de  $-4,09$  eV/átomo.

#### *h-AlN<sub>2</sub>F-Top*

Neste material os átomos de flúor não se conectam aos átomos de nitrogênio, conforme mostra a figura 3.32. A distância N-F ficou, portanto, em torno de 2,14 Å, não formando novas ligações. As distâncias Al-N foram 1,93 Å e 1,91 Å. O deslocamento dos átomos de nitrogênio do plano para este sistema foi no sentido contrário ao do flúor, acontecendo uma provável repulsão entre ambos. Os Al se deslocam no sentido do átomos de flúor 0,05 Å, enquanto os N se deslocam em sentido oposto aos átomos de flúor 0,51 Å. Evidenciando a deformação que os átomos de flúor provocam na estrutura.



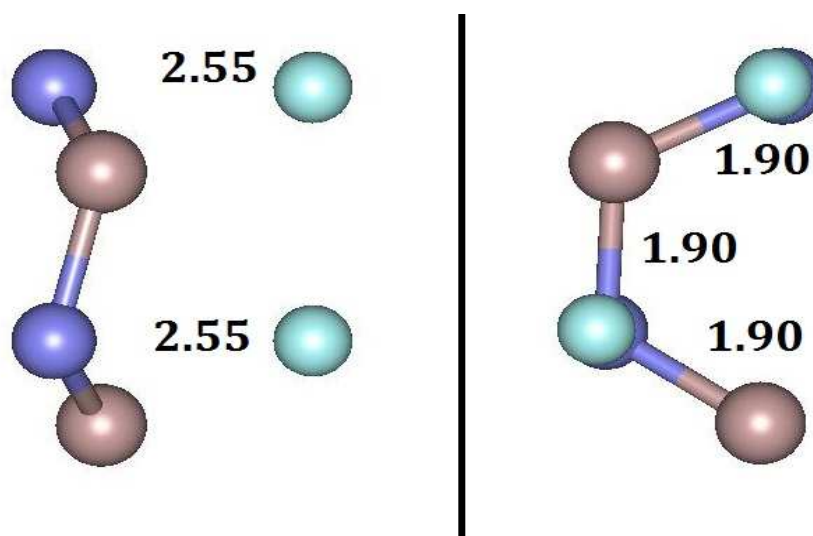


Fig. 3.32: Geometria final do nitreto de alumínio com flúor (azul) ligado aos nitrogênios somente no topo.

A figura 3.33 da DOS-PDOS mostra que, na região do nível de Fermi existe, uma predominância dos orbitais p do flúor em relação aos orbitais dos outros átomos. O gap ficou em 0,38 eV. O sistema tem spin total 1.

Este sistema possui a segunda maior energia de formação entre os sistemas analisados com valor de 15,76 eV. A energia de coesão tem o menor valor entre todos os sistemas. Isto pode ser o indício da dificuldade de produção deste material.

#### *h-Al2FN-Alt*

A figura 3.34 mostra o sistema h-AlN com átomos de flúor ligado aos átomos de alumínio alternados em ambos os lados. O comprimento de ligação Al-N ficou em 1,94 Å, 1,95 Å. Os átomos de flúor se conectam aos de alumínio com tamanho de ligação entre 1,79 Å e 1,78 Å. Um átomo de alumínio se desloca para um lado com valor de 0,59 Å e o outro para o outro lado com 0,61 Å, já um átomo nitrogênio vai para um lado com 0,08 Å e o outro vai para o outro lado com 0,08 Å.

A DOS-PDOS na figura 3.35 é diferente entre spin up e down, apresentando spin total 1. O sistema tem características entre semicondutor tipo p e metálico devido a grande quantidade de estados p do flúor e do nitrogênio no nível de Fermi e o gap praticamente zero.

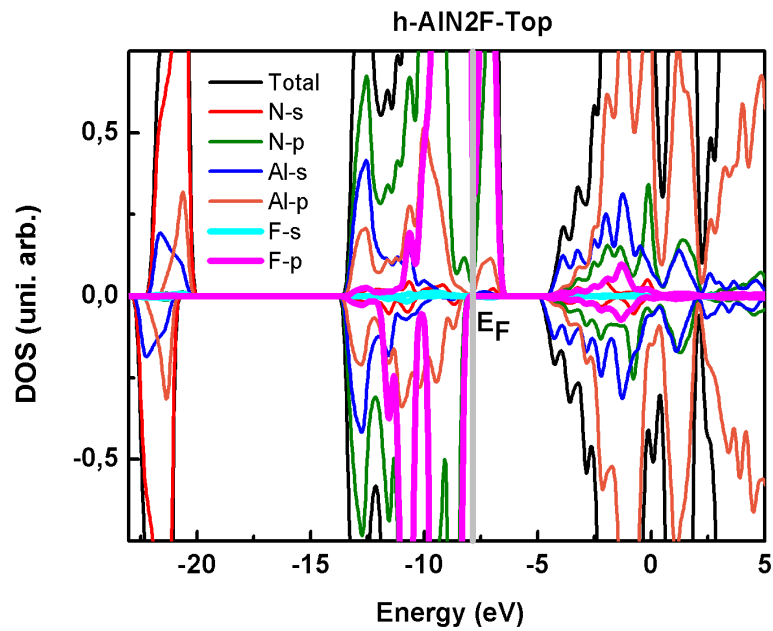


Fig. 3.33: A densidade de estados total e projetada do sistema h-AlN2F-Top para *spin-up* e *spin-down*.

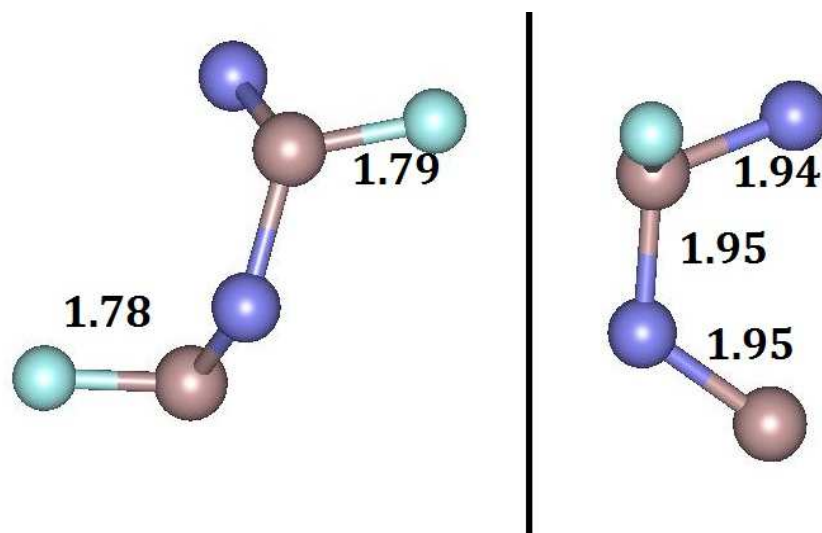


Fig. 3.34: Geometria do h-Al2FN-Alt após a otimização.

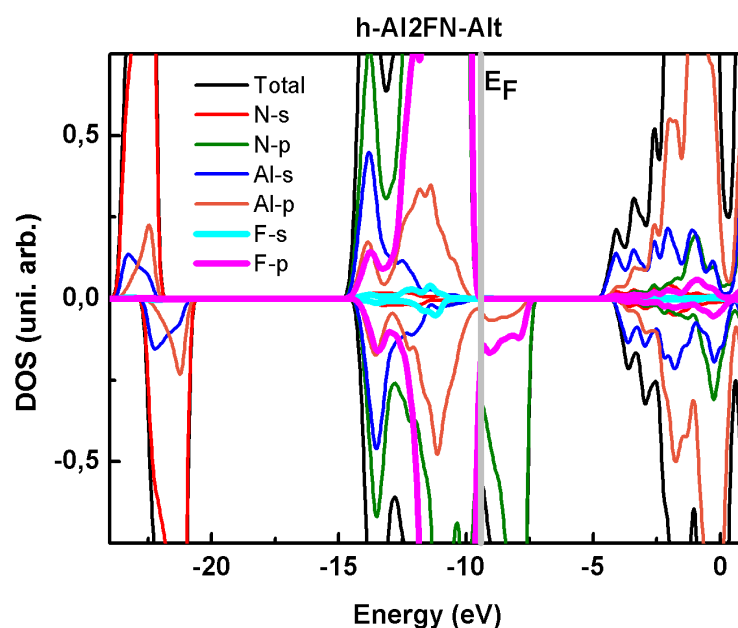


Fig. 3.35: A densidade de estados total e projetada do sistema  $h\text{-Al}_2\text{FN-Alt}$  para *spin-up* e *spin-down*.

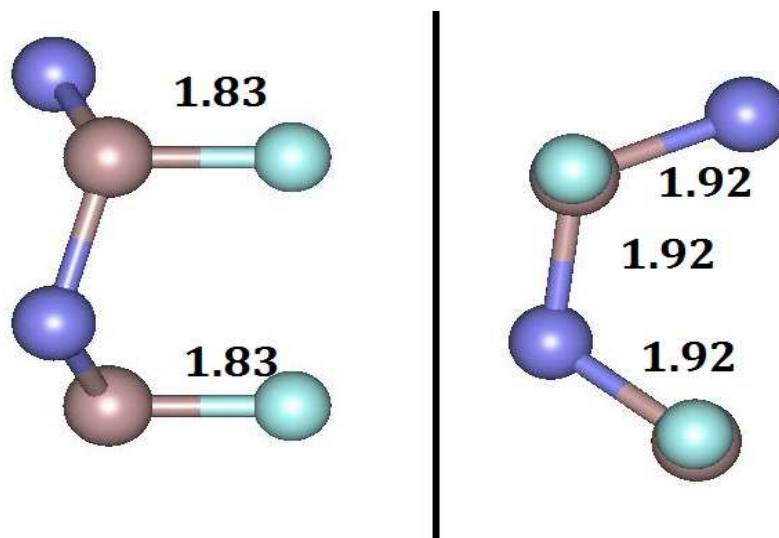
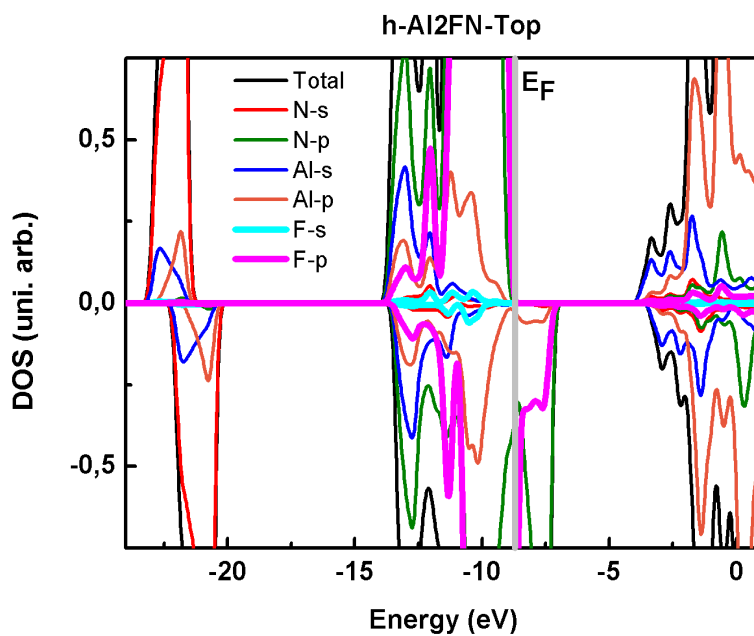
A energia de formação é a mais baixa entre os materiais fluorenados, com valor igual a  $13,04 \text{ eV}$  e, a maior energia de coesão  $-4,18 \text{ eV/átomo}$ .

#### $h\text{-Al}_2\text{FN-Top}$

O sistema com átomos de flúor ligado aos átomos de alumínio somente em um dos lados é mostrado na figura 3.36. As ligações Al-N ficaram com valor igual a  $1,92 \text{ \AA}$  e os átomos de flúor ligados aos átomos de alumínio ficaram com valor igual  $1,83 \text{ \AA}$ . Os átomos de alumínio se deslocaram do plano  $0,21 \text{ \AA}$  e os átomos de nitrogênio se deslocaram  $0,33 \text{ \AA}$  para o outro lado.

A DOS-PDOS tem um comportamento muito parecido ao sistema anterior como mostra a figura 3.37.

A energia de coesão ficou em  $-4,02 \text{ eV/átomo}$  e a energia de formação ficou com valor igual a  $13,97 \text{ eV}$ .

Fig. 3.36: Geometria do h-Al<sub>2</sub>FN-Top.Fig. 3.37: A densidade de estados total e projetada do sistema h-Al<sub>2</sub>FN-Top para *spin-up* e *spin-down*.

$h\text{-Al}_2\text{FN}_2\text{F}$ 

O sistema com átomos de flúor ligado aos átomos de nitrogênio para um lado e átomos de alumínio para o outro lado é mostrado na figura 3.38. Não existem ligações entre os átomos de flúor e os de nitrogênio devido, principalmente, à repulsão dos orbitais de ambos, por possuírem a mesma eletronegatividade.

A distância entre os átomos de Al e F no sistema ficou em 2,37 Å, é possível, neste caso, que os átomos de flúor estejam ligados a estrutura por interações de Van der Waals. A distância entre os átomos de N e de F ficaram em 1,80 Å e 1,83 Å. As ligações Al-N ficaram em 1,90 Å, 1,91 Å e 1,89 Å.

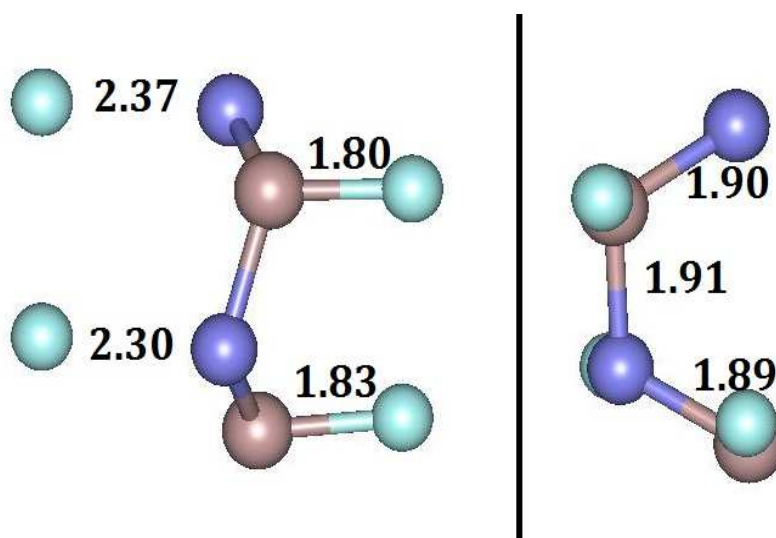


Fig. 3.38: Geometria do h-AL<sub>2</sub>FN<sub>2</sub>F

Existe uma perfeita simetria entre as DOS-PDOS up e down mostrada na figura 3.39. Mas o sistema se torna metálico com os orbitais p dos átomos de flúor e nitrogênio predominando na região próxima ao nível de Fermi.

Este foi o sistema com maior energia de formação entre todos os sistemas estudados, com valor de 30,71 eV, embora tenha apresentado um dos maiores valores de energia de coesão com  $-4,21 \text{ eV}/\text{átomo}$ .

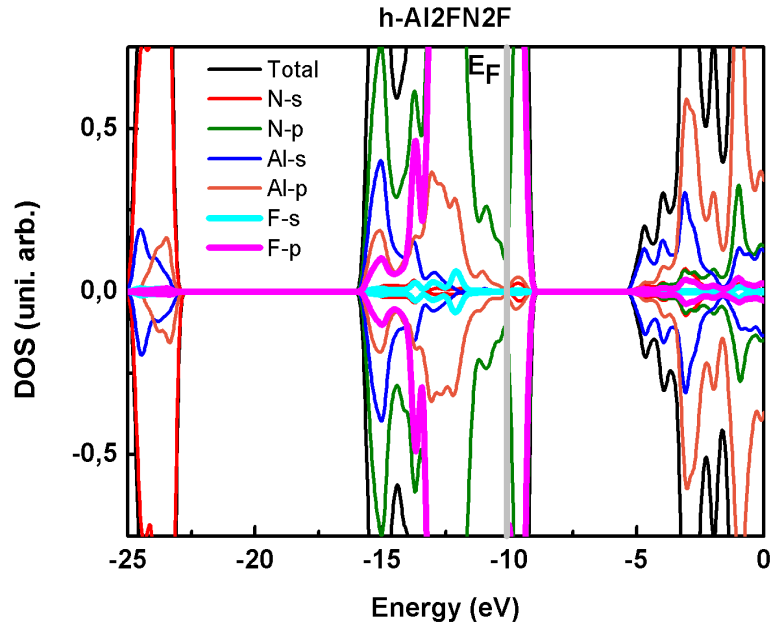


Fig. 3.39: A densidade de estados total e projetada do sistema h-Al<sub>2</sub>FN<sub>2</sub>F para *spin-up* e *spin-down*.

### 3.3.3 Energia de Formação e de Coesão dos Sistemas Funcionalizados

A tabela 3.2 mostra um resumo com os valores para a energia de formação e de coesão para as diferentes funcionalizações no h-AlN.

Defeito	Formação	Coesão
$h - AlN_2H - Alt$	0,90	-4,33
$h - AlN_2H - Top$	1,19	-4,28
$h - Al_2HN - Alt$	3,22	-3,94
$h - Al_2HN - Top$	3,26	-3,93
$h - Al_2HN_2H$	-1,28	-4,35
$h - AlN_2F - Alt$	13,55	-4,09
$h - AlN_2F - Top$	15,76	-3,72
$h - Al_2FN - Alt$	13,04	-4,18
$h - Al_2FN - Top$	13,97	-4,02
$h - Al_2FN_2F$	30,71	-4,21

Tab. 3.2: Energia de formação em eV e de Coesão eV/átomo respectivamente das monocamadas nitreto de alumínio com Funcionalização.

## 4. CONCLUSÕES

As propriedades estruturais e eletrônicas de uma monocamada de h-AlN perfeita e com defeitos foram analisadas utilizando a teoria do funcional da densidade (DFT). Foram considerados alguns tipos de defeitos numa possível fabricação deste sistema, bem como a possível funcionalização deste material, com nitrogênio e flúor na superfície.

Para a monocamada hexagonal de h-AlN perfeita, o comprimento de ligação ficou entre 1,82 Å e 1,84 Å e, um provável semiconductor de *band-gap* largo e indireto com valor que pode variar de 2,81 eV até 3,30 eV.

Considerando a vacância de alumínio, os átomos de nitrogênio na região do defeito ficaram com 3 ligações pendentes, surgindo estados na região do nível de Fermi. O spin líquido total para este sistema ficou em 3/2, apresentando características de orbitais tipo  $sp^2$ , associados aos átomos de nitrogênio próximos à vacância. O defeito é mais favorável de se formar em um ambiente rico em nitrogênio.

Para a vacância de nitrogênio surgiu somente uma ligação do tipo Al-Al, onde estes átomos, após a relaxação são deslocados do plano XY de 0,44 Å. Devido a ligação pendente, o spin líquido total, neste caso, resultou em 1/2.

Os defeitos anti-sítios permaneceram planares, contudo, o sistema  $N_{Al}$  apresentou uma quebra de simetria na região do defeito e não realiza todas as ligações, resultando um átomo de nitrogênio com a ligação pendente.

No defeito  $Al_N$ , todos os átomos de alumínio fazem ligações. No caso do  $N_{Al}$  o spin líquido total ficou em 1 e para o  $Al_N$ , o valor foi nulo.

Os átomos de carbono (C) e silício (Si), que substituíam um alumínio ou nitrogênio, por célula, após a otimização da geometria, se conectaram a todos os átomos vizinhos. Os 4 defeitos apresentaram 1/2 para o spin líquido total, pois como são 4

---

elétrons de valência, no C e no Si, sempre sobrava um elétron que não participava de ligações.

O sistema  $C_{Al}$  apresenta uma distribuição de carga mais deslocalizada, na região do defeito, em relação a todos os outros sistemas estudados.

Os resultados para a energia de formação dos defeitos com C e Si apresentaram energias os menores, quando comparados aos outros tipos de defeito analisados. O sistema  $Si_{Al}$  foi o que apresentou a menor energia de formação. A vacância de nitrogênio mostrou possuir a menor energia de formação que a vacância de alumínio em qualquer que seja o ambiente.

Para os sistemas funcionalizados existem aumento do comprimento da ligação Al-N em todos os sistemas. O *band-gap* do sistema base é alterado com a presença dos átomos de flúor e hidrogênio, e existe um grande deslocamento do plano dos átomos dos sistemas, quando consideramos a monocamada como sistema base.

O nitrogênio não forma ligação com o flúor devido a possuírem a mesma eletronegatividade. Assim faz com que os sistemas possuam grande energia de formação devido à repulsão eletrostática dos orbitais p.

A energia de formação dos sistemas hidrogenados é menor que a dos fluoretados, e a energia de coesão é maior nos sistemas que adicionam hidrogênio aos nitrogênios.

Os defeitos e as funcionalizações modificaram as propriedades estruturais e eletrônicas da monocamada de h-AlN e impor defeitos na rede e funcionalizar a superfície neste tipo de sistema pode ser uma alternativa para se conseguir uma propriedade de interesse para um determinado experimento ou para a construção de algum tipo de dispositivo optoeletrônico.

Como perspectivas de trabalhos futuros, pode-se estudar as propriedades óticas, de transporte eletrônico, espectro de fônons, outros tipos de prováveis defeitos e diversas combinações deste material com outras monocamadas.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data*, W. Martienssen e H. Warlimont (editores), Berlin, (2005).
- [2] Disponível em: <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/416096/nitride>.
- [3] K. T. Jacob, R. Verma e R. M. Mallya, *Journal Of Materials Science* 37, 4465 (2002).
- [4] G. Bentzen, A. Smith, D. Bennett, N. Webster, F. Reinholt, E. Sletholt, J. Hobson, *Water Science and Technology* 31, 293 (1995).
- [5] O. Q. Gonzáles, J. C. L. Burell, E. Martínez, C. Barrera, R.M. Acosta, N. Ruiz, *Revista Cubana de Química* 16, 44 (2004).
- [6] Disponível em: <http://www.ceramtec.com.br/materiais-ceramicos/aluminio-nitreto>.
- [7] Hugh O. Pierson, *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides - Properties, Characteristics, Processing and Applications*, (1996).
- [8] C. Persson e A. Ferreira da Silva, *Optoelectronic Devices: III-V Nitride*, M. Henini e M. Razeghi (editores), *Chapter 17: Electronic Properties of Intrinsic and Heavily Doped 3C-, nH-SiC (n=2,4,6) and III-N (III = B, Al, Ga, In)* 479 (2004).
- [9] N. Zheludev, *Nature Photonics* 1, 189 (2007).
- [10] I. Vurgaftman, J. R. Meyer e L. R. Ram-Mohan, *Applied Physics Review* 89, 5815 (2001).

- [11] D. Ehrentaut e Z. Sitar, MRS Bulletin 34, 259 (2009).
- [12] R. Dalmau, B. Moody, R. Schlessler, S. Mita, J. Xie, M. Feneberg, B. Neuschl, K. Thonke, R. Collazo, A. Rice, J. Tweedie e Z. Sitar, J. Electrochem. Soc. 158, H530 (2011).
- [13] A. Kakanakova-Georgieva, R. R. Ciecchonski e U. Forsberg et al, Cryst. Growth and Design 9, 880 (2009).
- [14] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov e A. K. Geim, PNAS 102, 10451 (2005).
- [15] H. Liu, A. T. Neal, Z. Zhu, Z. Luo, X. Xu, D. Tománek e P. D. Ye, ACSNANO 8, 4033 (2014).
- [16] Y. Xu, B. Yan, H.-J. Zhang, J. Wang, G. Xu, P. Tang, W. Duan e S.-C. Zhang, Phys. Rev. Let. 111, 136804 (2013).
- [17] W.-G. Jung, S.-H. Jung, P. Kung e M. Razeghi, Nanotechnology 17, 54 (2006).
- [18] O. Ambacher, J. Phys. D: Appl. Phys. 31, 2653 (1998).
- [19] M. Farahani, T. S. Ahmadi e A. Seif, J. Mol. Struc. 126, 913 (2009).
- [20] S. K. Mishra, S. Satpathy e O. Jepsen, J. Phys. Condens. Matter 9, 461 (1997).
- [21] J. N. Coleman et al, Science 331, 568 (2011).
- [22] K. K. Kim, A. Hsu, X. Jia, S. M. Kim, Y. Shi, M. Dresselhaus, T. Palacios e J. Kong, ACSNano 6, 8583 (2012).
- [23] R. H. Wentorf Jr, J. Chem. Phys. 34, 809 (1961)
- [24] K. S. Novoselov et al, Science 306, 666 (2004).
- [25] Disponível em: <http://www.nobelprize.org/nobelprizes/physics/laureates/2010/>
- [26] S. Iijima, Nature 354, 56 (1991).

- [27] A. K. Geim e K. S. Novoselov, *Nature Materials* 6, 183 (2007).
- [28] C. Jin, F. Lin, K. Suenaga e S. Iijima, *Phys. Rev. Lett.* 102, 195505 (2009).
- [29] S. Azevedo, J. R. Kaschny, C. M. C. de Castilho e F. B. Mota, *Nanotechnology* 18, 495707 (2007).
- [30] S. Azevedo, J. R. Kaschny, C. M. C. de Castilho e F. B. Mota, *The Eur. Phys. J. B* 67, 507 (2009).
- [31] M. Topsakal, E. Aktürk e S. Ciraci, *Phys. Rev. B* 79, 115442 (2009).
- [32] E. F. de Almeida Junior, F. de B. Mota, C. M. C. de Castilho, A. Kakanakova-Georgieva e G. K. Gueorguiev, *The Eur. Phys. J. B* 85, 48 (2012).
- [33] T. Oto, R. G. Banal, K. Kataoka, M. Funato e Y. Kawakami, *Nature Photonics* 4, 767 (2010).
- [34] Y. Taniyasu, M. Kasu e T. Makimoto, *Nature* 441, 325 (2006).
- [35] A. Khan, K. Balakrishnan e T. Katona, *Nature Photonics* 2, 77 (2008).
- [36] O. Landré, V. Fellman, P. Jaffrennou, C. Bougerol, H. Renevier, A. Cros e B. Daudin, *Appl. Phys. Lett.* 96, 061912 (2010).
- [37] D. Zhang e R. Q. Zhang, *Journal of Materials Chemistry* 15, 3034 (2005).
- [38] A. Szabo e N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry - Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications, Mineola, New York (1982).
- [39] R. G. Parr e W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, Nova York (1989).
- [40] A. L. Fetter e J. D. Walecka, *Quantum Theory of Many-Particle System*, McGraw-Hill Book Company, (2003).
- [41] R. M. Dreizler e E. K. U. Gross, *Density Functional Theory - An Approach to the Quantum Many-Body Problem*, Springer-Verlag, (1990).

- [42] R. M. Martin, *Electronic Structure - Basic Theory and Practical Methods*, Cambridge University Press, Reino Unido, Cambridge (2004).
- [43] M. Born e R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 84, 457 (1927).
- [44] M. Born e K. Huang, *Dynamical Theory of Cristal Lattice*, Oxford University Press, New York (1956).
- [45] R. P. Feynman, *Phys. Rev.* 56, 340 (1939).
- [46] A. J. Cohen, P. Mori-Sánchez e W. Yang, *Chem. Rev.* 112, 289 (2012)
- [47] A. D. Becke, *The Journal of Chemical Physics* 140, 18A301 (2014)
- [48] K. Burke, *The Journal of Chemical Physics* 136, 150901 (2012)
- [49] L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 23, 542 (1927).
- [50] E. Fermi, *Rend. Accad. Naz. Lincei* 6, 602 (1927).
- [51] E. Fermi, *Z. Physik* 48, 73 (1928).
- [52] J. D. M. Vianna, A. Fazzio e S. Canuto *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*, Livraria da USP, São Paulo (2004).
- [53] P. Hohenberg e W. Khon, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964).
- [54] W. Khon e L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
- [55] U. von Barth e L. Hedin, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 5, 162 (1972).
- [56] J.P. Perdew e A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981).
- [57] D. M. Ceperley e B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 566 (1980).
- [58] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58, 1200 (1980).
- [59] J.P. Perdew e Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33, 8800 (1986).
- [60] J.P. Perdew e Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).

- [61] J.P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [62] R. M. Dreizler e E. K. U. Gross, *Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1990).
- [63] H. Eschrig e W. E. Pickett, Solid State Commun. 118, 123 (2001).
- [64] K. Capelle e G. Vignale, Phys. Rev. Lett. 86, 5546 (2001).
- [65] G. B. Bachelet, D. R. Hamann e , M. Schlüter, Phys. Rev B 26, 4199 (1982).
- [66] N. Troullier e J.L. Martins, Phys. Rev. B 43, 1993 (1991).
- [67] A. Zunger e M. L. Cohen, Phys. Rev. B 18, 5449 (1978).
- [68] L. Kleinman e D. M. Bylander, Phys. Rev. Lett. 48, 1425 (1982).
- [69] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón e D. Sánchez-Portal, J. of Phys: Condens. Matter 14, 2745 (2002).
- [70] J. Junquera, O. Paz, D. Sánchez-Portal e E. Artacho, Phys. Rev. B 64, 235111-1 (2001).
- [71] O. F. Sankey e D. J. Niklesswsky, Phys. Rev. B 40, 3979 (1989).
- [72] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures* 2nd ed Robert E. Krieger Publishing Company, Inc. (1963).
- [73] H. J. Monkhost e J. D. Pack, Phys. Rev. B 13, 5188 (1976).
- [74] W.-G. Jung, S.-H. Jung, P. Kung e M. Razeghi, Nanotechnology 17, 54 (2006).
- [75] Y. Wang e S. Shi, Solid State Comm. 150, 1473 (2010).
- [76] F.-L. Zheng, J.-M. Zhang, Y. Zhang e V. Ji, Physica B 405, 3775 (2010).
- [77] S. Hou, J. Zhang, Z. Shen, X. Zhao e Z. Xue, Physica E 27, 45 (2005).

- [78] P. Tsipas, S. Kassavetis, D. Tsoutsou, E. Xenogiannopoulou, E. Golias, S. A. Giamini, C. Grazianetti, D. Chiappe, A. Molle, M. Franciulli e A. Dimoulas, *App. Phys. Lett.* 103, 251605 (2013)
- [79] R. F. Liu e C. Cheng, *Phys. Rev. B* 76, 014405 (2007).
- [80] P. Boguslawski, E. L. Briggs e J. Bernholc, *Appl. Phys. Lett.* 69, 233 (1996).
- [81] E. Monroy, J. Zenneck, G. Cherkashinin et al, *Appl. Phys. Lett.* 88, 071906 (2006).
- [82] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker e S. Seal, *Progress in Materials Science*, 1178 (2011)
- [83] K. Iwaya, D. R. Bowler, V. Brázdová, A. F. da Silva, Ch. Renner, W. Wu, A. J. Fisher, A. M. Stoneham e G. Aeppli, *Phys. Rev. B* 88, 035440 (2013).

## A. ARTIGO PUBLICADO

A partir da próxima página se encontra o artigo referente a primeira parte do trabalho, onde foram estudados os defeitos incorporados na monocamada.

Os cálculos computacionais, de todo o trabalho apresentado, foram realizados utilizando os recursos do Centro Nacional de Supercomputação (NSC), localizado na Universidade de Linköping, Suécia, entre 2011 e 2015.

# Defects in hexagonal-AlN sheets by first-principles calculations

E.F. de Almeida Junior<sup>1</sup>, F. de Brito Mota<sup>1,a</sup>, C.M.C. de Castilho<sup>1,2</sup>,  
A. Kakanakova-Georgieva<sup>3</sup>, and G.K. Gueorguiev<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Grupo de Física de Superfícies e Materiais, Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia,  
Campus Universitário da Federação, Rua Barão de Jeremoabo s/n, 40170-115 Salvador, Bahia, Brazil

<sup>2</sup> Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Energia e Ambiente (CIENAM) INCT-E&A,  
Universidade Federal da Bahia, 40270-280 Salvador, Bahia, Brazil

<sup>3</sup> Department of Physics, Chemistry and Biology, IFM, Linköping University, SE 581 83 Linköping, Sweden

Received 5 July 2011 / Received in final form 22 November 2011

Published online 30 January 2012 – © EDP Sciences, Società Italiana di Fisica, Springer-Verlag 2012

**Abstract.** Theoretical calculations focused on the stability of an infinite hexagonal AlN (h-AlN) sheet and its structural and electronic properties were carried out within the framework of DFT at the GGA-PBE level of theory. For the simulations, an h-AlN sheet model system consisting in 96 atoms per super-cell has been adopted. For h-AlN, we predict an Al-N bond length of 1.82 Å and an indirect gap of 2.81 eV as well as a cohesive energy which is by 6% lower than that of the bulk (wurtzite) AlN which can be seen as a qualitative indication for synthesizability of individual h-AlN sheets. Besides the study of a perfect h-AlN sheet, also the most typical defects, namely, vacancies, anti-site defects and impurities were also explored. The formation energies for these defects were calculated together with the total density of states and the corresponding projected states were also evaluated. The charge density in the region of the defects was also addressed. Energetically, the anti-site defects are the most costly, while the impurity defects are the most favorable, especially so for the defects arising from Si impurities. Defects such as nitrogen vacancies and Si impurities lead to a breaking of the planar shape of the h-AlN sheet and in some cases to the formation of new bonds. The defects significantly change the band structure in the vicinity of the Fermi level in comparison to the band structure of the perfect h-AlN which can be used for deliberately tailoring the electronic properties of individual h-AlN sheets.

## 1 Introduction

The intense research dedicated to graphene generally triggered exploration into other two-dimensional (2D) hexagonal networks including h-BN [1,2] which is considered of particular interest as a topological insulator [3]. Recently, 2D nanosheets of BN have been exfoliated, which is a prerequisite for developing the full potential of h-BN in applications ranging from electronics to energy storage [4].

Stability issues as well as electronic properties of 2D hexagonal sheets of other III-Nitrides, including h-AlN, are becoming a “hot” research topic, which can expand the range of possible applications of III-Nitrides and open new perspectives for miniaturization in engineering functional nano-devices and interconnects. Bulk AlN crystallizes in the wurtzite structure, space group P63mc, consisting in two interpenetrating hexagonal, close-packed lattices, thus being implicitly related to hexagonal networks.

AlN can be furnished as crystal boules and related sliced wafers [5], thick ( $\sim 1\text{--}2\ \mu\text{m}$ ) individual epitaxial layers [6,7], and thin ( $\sim 15\ \text{nm}$ ) barriers in AlN-based multiple quantum wells [8] developed for better carrier confinement

and efficient light emission from semiconductor structures. The development of AlN constitutes the development of energy-efficient, reliable, and long-lifetime deep-UV light emitting diodes intended for applications in sustainable water/air purification and biomedical systems [9,10].

Further, device applications of AlN as an optoelectronic and field-emission material could largely benefit from the accomplishment of crystallographically perfect low-dimensional objects such as AlN nanowires. AlN nanowires [11,12] and AlN nanoribbons [13] have been fabricated and characterized, while computational studies identify AlN nanowires/tubes as a prospective hydrogen storage media [14].

The h-AlN sheet considered in this work represents a prospective low-dimensional object with specific properties for which we perform first-principles calculations.

The bulk AlN, which is a semiconductor with a wide band gap (6.28 eV), exhibits a wurtzite (wz) structure (with lattice parameters:  $a = 3.11\ \text{Å}$ ,  $c = 4.98\ \text{Å}$ ,  $c/a = 1.60$ ) [15–17]. We find that the most stable 2D AlN network is the perfect infinite hexagonal-AlN sheet. We investigate the stability of this perfect h-AlN sheet and its structural and electronic properties.

<sup>a</sup> e-mail: fbmota@gmail.com



We find that a perfect h-AlN sheet is only 6% less stable than bulk wz-AlN. We also study the energetics of typical defects in the h-AlN network such as vacancies, anti-sites and impurities together with their implications on the electronic properties of the h-AlN sheet.

## 2 Computational details

The framework adopted for the present calculations is the density functional theory (DFT) within its generalized gradient approximation (GGA) with spin-polarization as implemented in the SIESTA code [18]. Norm-conservative Troullier-Martins pseudopotentials [19] in the Kleinmann-Bylander factorized form [20] and a double- $\zeta$  basis set, with spin-polarized functions (DZP) were employed. The adopted energy shift for determining the confining radii of the pseudo-atomic orbitals is 0.10 eV. The grid in real space, used for obtaining the Hamiltonian matrix elements, employed a mesh cut off of 200 Ryd.

An optimized h-AlN atomic sheet containing 96 atoms was simulated by adopting a planar unit cell with dimensions of 21.9 Å by 18.9 Å. Such size for the supercell ensures that when considering multiple point defects they will be sufficiently isolated from each other, thus avoiding defect-defect interactions. The relaxation criterion applied to the considered geometries demands residual Hellmann-Feynman forces weaker than 0.01 eV/Å.

The comparative analysis of structures with defects was always carried out relatively to an ideal (non-defective) layer. Similar to previous calculations for an h-BN layer [21], the investigated model systems have either an N or an Al-rich environment, depending on the atomic reservoir specifically employed.

The usual phase of constituent Nitrogen is gaseous (chemical potential  $\mu_N$ ) while the usual phase for constituent Al is solid (chemical potential for FCC Al  $\mu_{Al}$ ). The chemical potential for an AlN pair  $\mu_{AlN}$  in an infinite AlN sheet is then restricted by the thermodynamic constraint:

$$\mu_{AlN} = \mu_N + \mu_{Al}. \quad (1)$$

A similar procedure can be applied with respect to different impurities due to different chemical species other than the ones constituting the perfect layer.

Three different kinds of point defects in an AlN layer are considered:

- (i) a vacancy at an N (Al) place in the layers' network ( $V_N/V_{Al}$ );
- (ii) an antisite defect, i.e., when at an N site there is an Al atom ( $N_{Al}$ ), or vice-versa ( $Al_N$ );
- (iii) a substitutional defect – when an atom of a chemical element different from both N and Al occupies an N or Al site in the network (e.g., C atom at Al site is referred to as “ $C_{Al}$ ”, a Si atom at an N site as “ $Si_N$ ”, respectively).

The defect formation energy  $E_{form}$ , corresponding to an anti-site or a substitutional defect  $X_Y$  where the atom X

occupies the site of the atom Y, is given by the expression:

$$E_{form}[X_Y] = E_{tot}(h-AlN + X_Y) - E_{tot}(h-AlN) - \mu_X + \mu_Y. \quad (2)$$

The defect formation energy  $E_{form}$  for a vacancy defect  $V_X$ , is then trivially defined by:

$$E_{form}[V_X] = E_{tot}(h-AlN + V_X) - E_{tot}(h-AlN) + \mu_X. \quad (3)$$

In both expressions (2) and (3),  $E_{tot}(h-AlN + X_Y)$  and  $E_{tot}(h-AlN + V_X)$ , are the total energies calculated for the h-AlN layer with a defect, while  $E_{tot}(h-AlN)$  is the total energy of an ideal h-AlN sheet. For the determination of the chemical potentials  $\mu_X$  and  $\mu_Y$ , with X corresponding to N and Y to Al,  $\mu_N$  (−321.51 eV) is obtained from the nitrogen in the gas phase, while for  $\mu_{Al}$  (−165.03 eV) a metallic aluminum phase is used as reservoir for Al-rich environment, with the constraint expressed by equation (1) with  $\mu_{AlN}$  (−484.88 eV). When differences of energies are considered, the reference energy value  $E_{tot}(h-AlN)$  is ascribed to be 0 eV.

For evaluating the stability of an AlN model system, we also use the cohesive energy per atom  $E_{coh/at}$  defined as follows:

$$E_{coh/at} = [E_{tot} - (n_N E_N + n_{Al} E_{Al})] / (n_N + n_{Al}) \quad (4)$$

where  $E_{tot}$  is the total energy of the model system,  $n_N$  and  $n_{Al}$  are the numbers of N and Al atoms per unitcell, and  $E_N$  and  $E_{Al}$  are the energies of the isolated N and Al species, respectively.

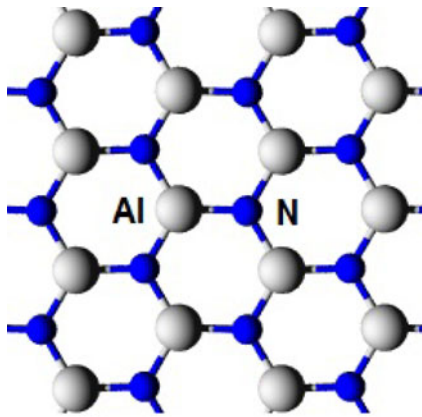
In order to test the validity of the level of theory used for investigating h-AlN, we have also simulated the bulk AlN in its best studied wurtzite allotrope (wz-AlN). For the lattice parameter of wz-AlN we obtained 3.10 Å (to be compared to the experimental value of 3.11 Å [15]), while for its band gap the calculated value is 4.44 eV (similar to the values discussed in reference [22], and expectedly underestimating the experimental value of the wz-AlN band gap of 6.28 eV).

## 3 Results and discussions

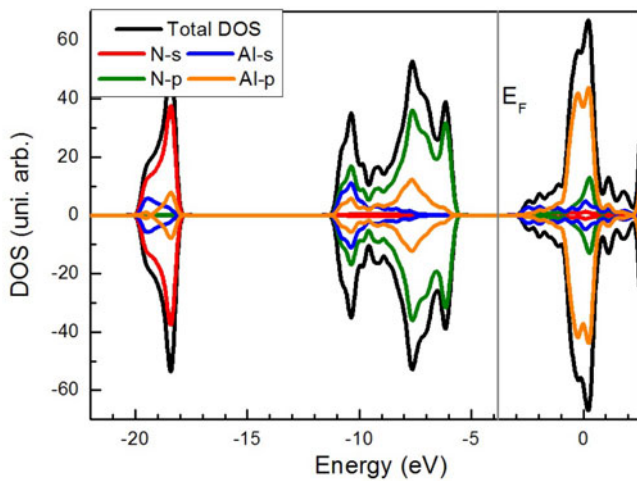
### 3.1 Perfect infinite h-AlN sheet

The h-AlN sheet which underwent an optimization procedure is shown in Figure 1. The optimized Al-N bond length is 1.82 Å, in good agreement with works by others [23–25] in which the authors, in contrast to our fully periodic network, have adopted periodic boundary conditions in one direction only, passivating the remaining dangling bonds by H atoms.

The calculated value for the cohesive energy per atom (Eq. (4)) for an infinite h-AlN sheet is −5.03 eV. For bulk wz-AlN and at the same level of theory, we have obtained for  $E_{coh/at}$  the value of −5.36 eV, emphasizing that the perfect infinite h-AlN sheet possesses a cohesive energy by



**Fig. 1.** (Color online) Portion of the unit cell of a perfect h-AlN sheet.



**Fig. 2.** (Color online) Projected DOS for a perfect h-AlN.

only 6% lower than the bulk wz-AlN, which can be seen as a qualitative hint to the synthesizability of individual h-AlN sheets.

The orbitals in h-AlN exhibit a  $sp^2$ -hybridization. Since the Al atoms possess three valence electrons and the N atoms possess five valence electrons, two electrons per every N atom form a lone pair distributed perpendicularly to the plane of the sheet.

Figure 2 displays the total and projected spin-up and spin-down density of states (DOS) for the perfect h-AlN. Since both densities of states are symmetric, the total spin is zero. In the energy region of about  $-20$  eV, a major contribution to DOS comes from the  $s$ -orbitals of the N atoms. In the region of band energies between  $-12$  and  $-5.5$  eV, the major contribution to the DOS comes from the  $p$ -orbitals of the N atoms. In this energy range, the contribution of the Al  $p$ -orbitals is more pronounced at about  $-8.0$  eV. The contribution to the top of the valence band comes mostly from the N lone pairs. Above the Fermi level, there is a predominance of  $p$ -orbitals of Al atoms. Thus, the sheet exhibits a well-defined  $sp^2$  hybridization with the unoccupied  $p_z$  orbitals from Al atoms and N lone pairs.

The band structure of an optimized infinite perfect h-AlN exhibits an indirect band gap of 2.81 eV defining the h-AlN as a wide gap semiconductor similarly to bulk AlN.

## 3.2 Defects incorporated in an h-AlN sheet

### 3.2.1 Vacancies

As any other material system, the electronic properties of the h-AlN sheet can change significantly by the presence of defects. If these defects can be controllably introduced, this property can be used in order to tailor physical properties.

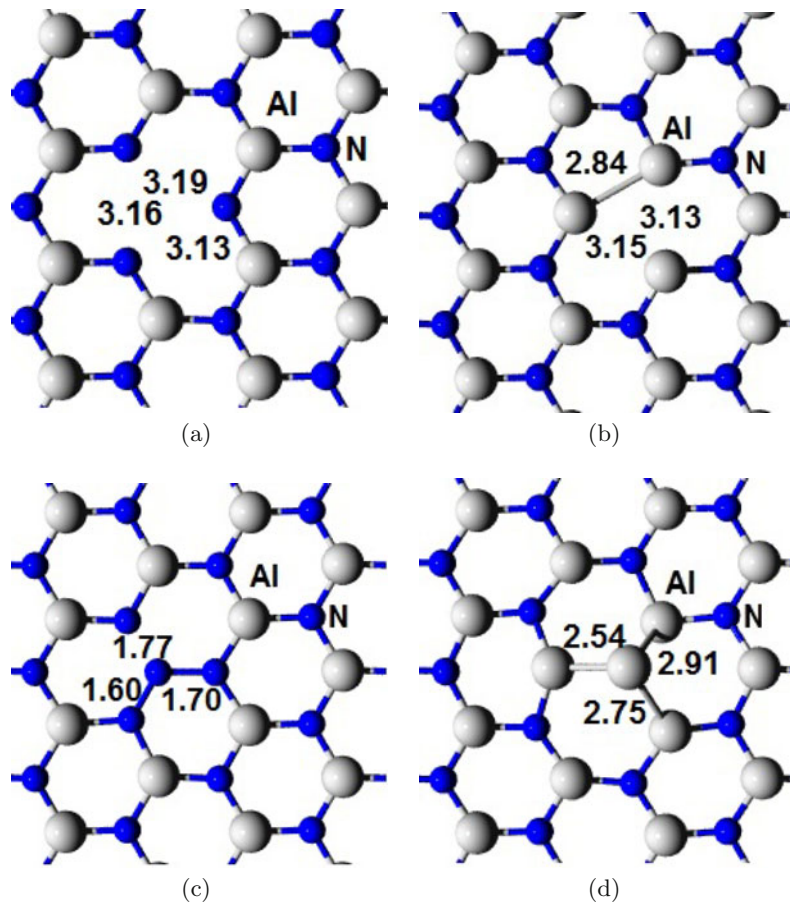
To address vacancies and anti-sites, such defects were introduced, always at a rate of only one defect per unit-cell and, subsequently, the model system underwent a geometry optimization. Figures 3a and 3b display optimized h-AlN sheets incorporating the vacancies  $V_{Al}$  and  $V_N$ , respectively. As seen from Figure 3a, for  $V_{Al}$ , the surrounding N atoms are not significantly displaced from their original positions, the distances between them, in the immediate vicinity of the Al vacancy, being 3.16 Å, 3.13 Å and 3.19 Å. Such distances are close to the distances between closest N neighbors in a perfect, unperturbed by a vacancy, h-AlN sheet. A very similar behavior is observed in an h-BN sheet incorporating a boron vacancy ( $V_B$ ) [21,26]. The presence of a  $V_{Al}$  vacancy in the h-AlN sheet generates three dangling bonds which leads to a total spin value of  $S = 3/2$ .

In contrast to  $V_{Al}$ , in the case of  $V_N$  (Fig. 3b) the surrounding Al atoms are more significantly displaced from their equilibrium positions in the perfect h-AlN, with the optimized distances between them being now 2.84 Å, 3.13 Å and 3.15 Å. These different Al-Al distances in the vicinity of a  $V_N$  result in only one chemical Al-Al bond, corresponding to 2.84 Å distance. The other Al atom does not form a chemical bond. They also shift by 0.44 Å out of the h-AlN sheet plane. This bonding situation explains the calculated total spin value of  $S = 1/2$ , i.e., one unpaired electron associated with the  $V_N$ .

From the above discussion, it can be seen that the incorporation of the vacancies  $V_N$  and  $V_{Al}$  in a h-AlN sheet leads to an imbalance in the spin distribution, with different values for the total spin for  $V_N$  and  $V_{Al}$ . Such imbalance is usually associated with the Jahn-Teller effect [27] and can lead to more ( $V_N$ ) or much less significant local structural distortion ( $V_{Al}$ ).

In Figure 4a the projected DOS corresponding to  $V_{Al}$  is shown. The  $s$ -orbitals associated with the N atoms in the vicinity of the  $V_{Al}$  appear in the energy region of  $-18$  eV while their  $p$ -states can be identified as close to the Fermi level. No significant reconstruction in the bonding scheme happens around a  $V_{Al}$ . Consistent with this picture is the N-atoms  $sp^2$  dangling bonds charge distribution in the vicinity of a  $V_{Al}$  as illustrated in Figure 5a.

The considerable structural reconstruction happening around a  $V_N$  is reflected in corresponding changes in the projected DOS (Fig. 4b). The  $V_N$  introduces two states associated with the Al  $p$ -orbitals, one above and one below the Fermi level, with corresponding charge distribution in the vicinity of the  $V_N$  illustrated in Figure 5b.



**Fig. 3.** (Color online) Vacancies and anti-sites in an h-AlN: (a)  $V_{Al}$ ; (b)  $V_N$ ; (c)  $N_{Al}$ ; (d)  $Al_N$ ; bond lengths in vicinity of each defect are shown in Å.

**Table 1.** Formation energy (eV) for different defects incorporated in an infinite 2D h-AlN sheet. See main text for details.

Defect	N-rich	Al-rich
$V_{Al}$	7.79	9.45
$V_N$	4.44	2.78
$N_{Al}$	6.43	9.74
$Al_N$	10.04	6.73
$C_{Al}$	3.41	5.07
$C_N$	4.15	2.49
$Si_{Al}$	0.72	2.38
$Si_N$	4.79	3.13

The formation energies for  $V_{Al}$  and  $V_N$  in both Al-rich and N-rich environments are listed in Table 1. As seen from Table 1, the  $V_N$  has stability advantage compared to  $V_{Al}$ . This advantage is present in both N and Al rich environments and is due to new chemical Al-Al bond in the system incorporating  $V_N$ , after optimization of its geometry.

### 3.2.2 Anti-site defects

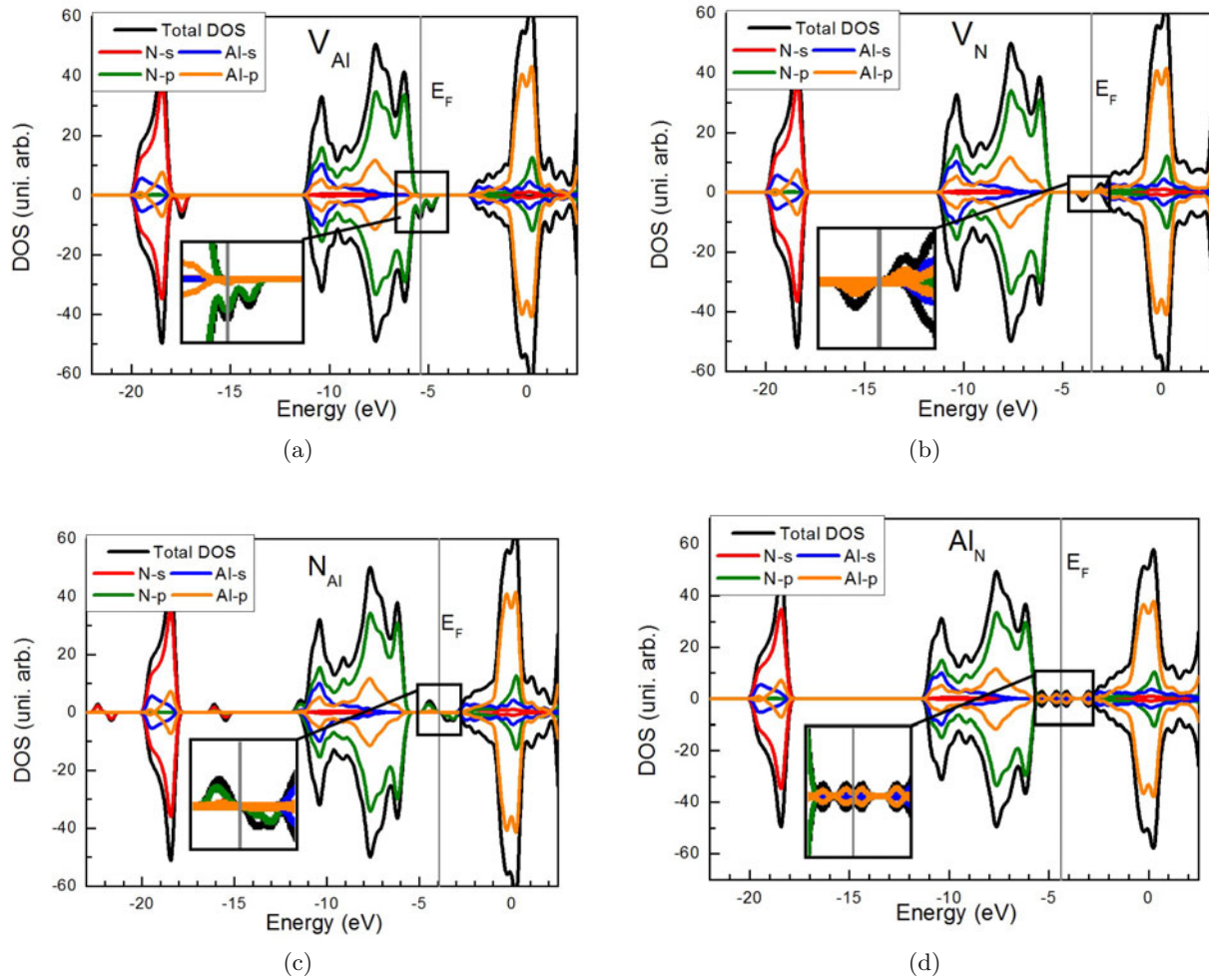
We have obtained marked differences between the two anti-site defects in h-AlN. In the case of  $N_{Al}$ , the

substituting N atom bonds to two of its three neighbor N atoms, as illustrated in Figure 3c. Thus, two dangling bonds remain. In the case of  $Al_N$ , the substituting Al atom forms nonsymmetrical bonds with all of the three Al neighbors atoms (Fig. 3d). In addition, the substituting Al atom is shifted out of the h-AlN sheet plane by the considerable value of 1.84 Å. Formation energies for  $N_{Al}$  and  $Al_N$  are presented in Table 1 reading, e.g., in Al-rich environment, 9.74 eV and 6.73 eV respectively. Unsurprisingly, these values show that  $Al_N$  and  $N_{Al}$  are between the most energetically expensive defects in h-AlN. This is explained by the creation of the energetically unfavorable condition, for a binary compound as the AlN, of homo-nuclear bonds which also leads to a considerable local distortion and in the case of  $N_{Al}$  to dangling bonds.

In Figures 4c and 4d the projected DOS for  $N_{Al}$  and  $Al_N$  are displayed. In the case of  $N_{Al}$  and in comparison to the perfect h-AlN network, several new states (mostly associated with the  $p$ -orbitals of N atoms) emerge, either for spin up and spin down. This leads to a spin polarized network with a total spin  $S = 1$ . In Figure 5c, the spin excess associated with the dangling bonds due to a  $N_{Al}$  defect, is illustrated.

The  $Al_N$  defect does not introduce a spin imbalance, since there is a symmetric spin distribution between spins





**Fig. 4.** (Color online) Projected DOS for: (a)  $V_{Al}$ ; (b)  $V_N$ ; (c)  $N_{Al}$ ; (d)  $Al_N$ .

up and spin down, due to the lack of dangling bonds in this case. However, new states do appear when its DOS is compared to those of the perfect h-AlN. These symmetric new states appear in close vicinity (above and below) of the Fermi level (Fig. 4d).

### 3.2.3 Impurities

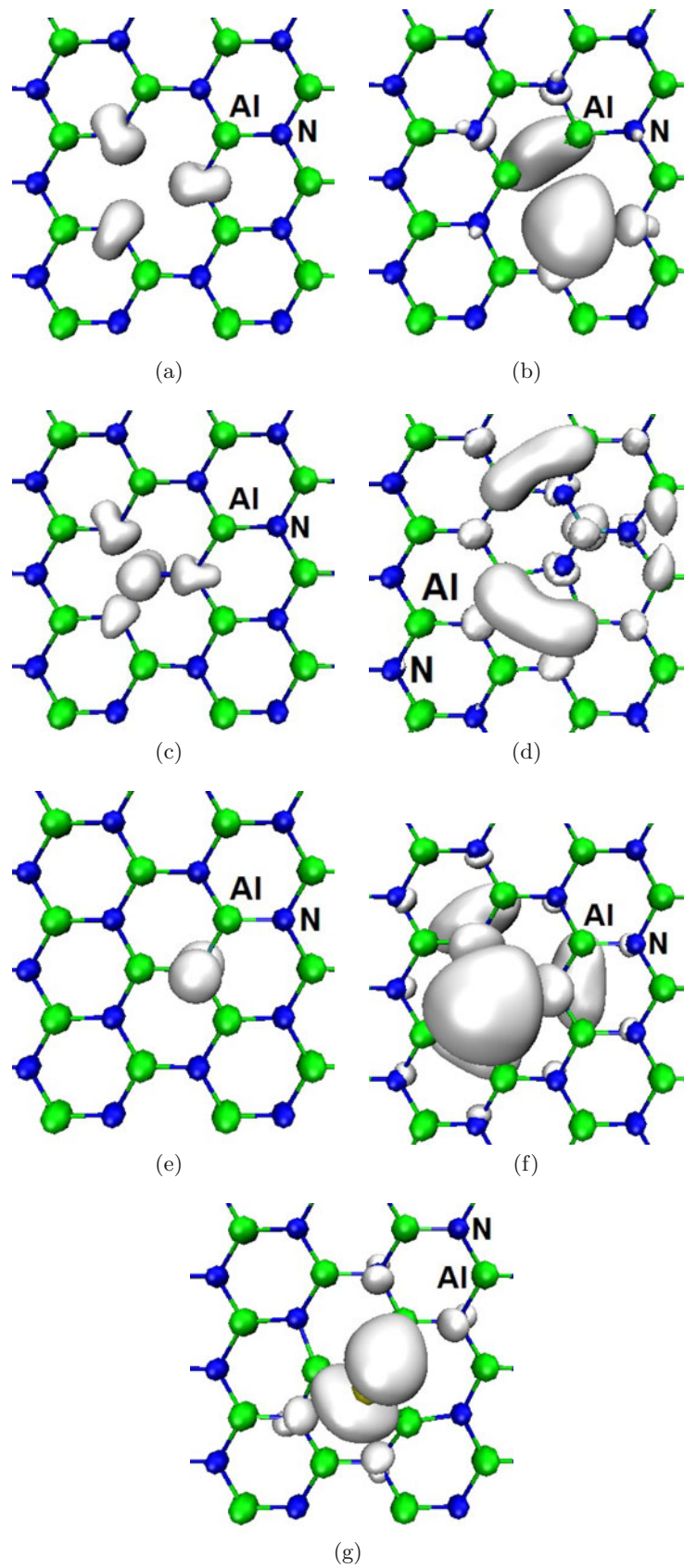
Following both the importance of substitutional impurities such as C [28] and Si [29] for the electronic and optical performance of bulk wz-AlN and the suitability of substitutional C and Si, for creating covalent bonds and not entirely disrupting the AlN network (in contrast to many other chemical elements, for example Fluorine, which would cause disruption of the h-AlN sheet), we have considered C and Si impurities in h-AlN.

The substitutional impurities due to a C atom incorporation ( $C_{Al}$ ,  $C_N$ ) and Si atom incorporation ( $Si_{Al}$ ,  $Si_N$ ) in h-AlN are shown in Figures 6a, 6b, 6c and 6d, respectively. In Table 1 the corresponding formation energies for these impurities are listed. From the data in Table 1 a pattern emerges: the formation energy, which can be perceived as

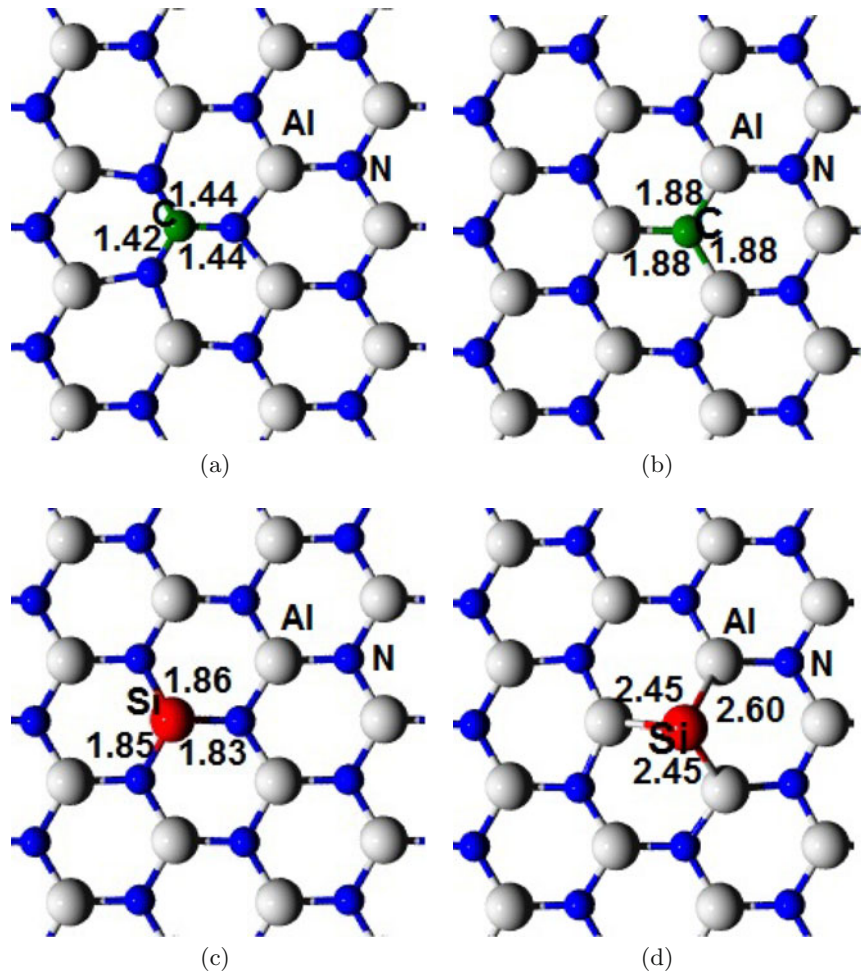
the energy cost for stabilizing the corresponding defect, is lower for  $C_{Al}$  in an N-rich environment and for  $C_N$  in an Al-rich medium. This pattern persists when Si impurities are incorporated in an h-AlN network, with  $Si_{Al}$  exhibiting a lower energy cost in an N-rich medium, and with  $Si_N$  being more easily formed in an Al-rich environment.

Considering the geometry changes due to impurity incorporation, we observe that the substitutional C atoms remain in the plane of the h-AlN network. In contrast, in the case of  $Si_{Al}$ , after optimization, the defect is shifted out of the h-AlN plane by 0.46 Å and, in the case of  $Si_N$ , the Si atom displacement out of the h-AlN plane is much more significant reading 1.94 Å, a value comparable to the shift out of the h-AlN plane associated with the  $Al_N$  defect. However, the significant difference between  $Si_N$  and  $Al_N$  defects is that (see Tab. 1) the  $Si_N$  defect is energetically more favorable and, consequently, more feasible to prevail.

The projected DOS for  $C_{Al}$  and  $C_N$  are displayed in Figures 7a and 7b, while the corresponding charge distributions associated with the spin excess in the vicinity of these defects are shown in Figures 5d and 5e. In the case of  $C_{Al}$ , several new states due to the C atom incorporation



**Fig. 5.** (Color online) Charge distribution iso-surfaces associated to the spin excess emerging from the following defects incorporated in an h-AlN sheet: (a)  $V_{Al}$ ; (b)  $V_N$ ; (c)  $N_{Al}$ ; (d)  $C_{Al}$ ; (e)  $C_N$ ; (f)  $Si_{Al}$ ; and (g)  $Si_N$ .



**Fig. 6.** (Color online) Substitutional impurities in h-AlN: (a)  $C_{Al}$ ; (b)  $C_N$ ; (c)  $Si_{Al}$ ; (d)  $Si_N$ . Bond lengths in vicinity of each defect are shown in Å.

emerge. They are quasi-symmetric for spins up and spin down in the case of  $C_{Al}$  (Fig. 5d) and non-symmetric for  $C_N$  (Fig. 5e). In close vicinity below the Fermi level there is a  $p$ -state due to the C atom impurity. This state exhibits features similar to the ones of a shallow donor impurity. Figure 5d illustrates what is a well delocalized orbital associated to  $C_{Al}$ . Due to this orbital delocalization, during the model system relaxation it was necessary to adopt an unit-cell containing 384 atoms (instead of 96 for most of our calculations) in order to avoid mutual interaction between defects located in neighboring unit-cells. An opposite behavior, as compared with the  $C_{Al}$ , was identified for  $C_N$  (Fig. 5e). As a result of an odd number of electrons associated with the  $C_N$  defect, an imbalance of spins emerges. However, the state associated to this spin excess is situated inside the valence band, together with an empty state just above the Fermi level. Thus, in sharp contrast to the  $C_{Al}$  defect (Fig. 5d),  $C_N$  is associated with a well localized state. A trivial common feature for both defects,  $C_{Al}$  and  $C_N$ , since they imply the same impurity species, is that in both cases the total spin is  $1/2$ .

In the case  $Si_{Al}$  the atoms remain in-plane, and the Si atom has a quasi-symmetric behavior with respect to

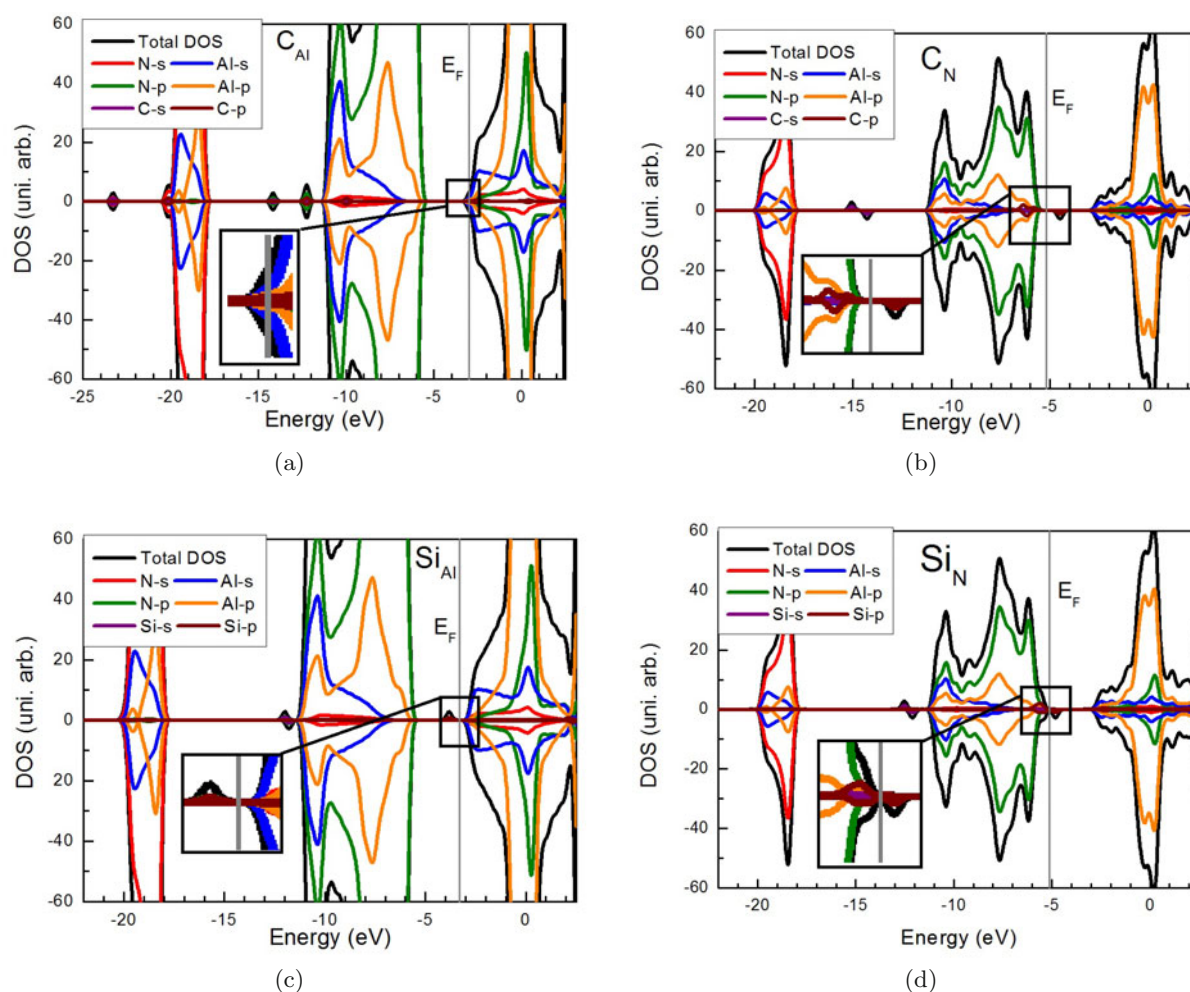
the neighboring N atoms (Fig. 6c). For  $Si_N$  the Si atom suffers a large displacement out of plane of  $1.94$  Å, with its configuration being similar to the one of  $Al_N$  (Fig. 6d).

The projected DOS for  $Si_{Al}$  and  $Si_N$  are illustrated in Figures 7c and 7d. Similarly to  $C_{Al}$  and  $C_N$ , and also for  $Si_{Al}$  and  $Si_N$ , there are spin imbalances corresponding to a total spin  $1/2$ . As seen in Figure 7c for  $Si_{Al}$ , as compared to the perfect h-AlN, a Si-originated  $p$ -orbital emerges in close vicinity below the Fermi level in addition to another unoccupied orbital well above it, i.e., inside the conduction band. Figure 7d illustrates the fact that the spin excess is associated with both the Si-originated  $p$ -orbital and the lone pairs of the N atoms neighboring to  $Si_N$ .

Similarly to  $C_{Al}$ , for the correct description of the  $Si_{Al}$  defect, a larger supercell with 384 atoms was used. For  $Si_{Al}$ , additional  $p$ -orbitals emerge, as shown in Figure 5f. For  $Si_N$ , as expected, the charge distribution associated with the spin is much more localized (Fig. 5g).

A general feature of the impurity defects in h-AlN is their lower energy cost (as judged by the  $E_{form}$ , see Tab. 1) when compared to vacancies and anti-site effects. The increased feasibility of substitutional defects in h-AlN can have both a positive (when searching for tailoring the





**Fig. 7.** (Color online) Projected DOS for an h-AlN sheet incorporating the following: (a)  $C_{Al}$ , (b)  $C_N$ ; (c)  $Si_{Al}$ ; (d)  $Si_N$ .

electronic properties of a model system) and negative (due to unavoidable impurities during material growth) impact on possible applications for h-AlN. We have observed a higher defect formation energy in the case of defects with more delocalized orbitals. In the case of the  $C_{Al}$  defect, in an Al-rich environment, there is an inversion in this trend. We attribute this inversion to the fact that the environment defines the system chemical potential.

## 4 Conclusions

The structural and electronic properties of an infinite individual h-AlN sheet were addressed by DFT calculations together with the implications for its network of selected defects – vacancies, anti-sites as well as C and Si impurities. A perfect h-AlN sheet exhibits an Al-N bond length of 1.82 Å and a band-gap of 2.81 eV which classifies it as a wide-band gap semiconductor. The cohesive energy per atom for an infinite h-AlN sheet is  $-5.03$  eV, which is only by 6% in absolute value lower than the cohesive energy of bulk w-z-AlN. Among all the defects studied, the anti-site defects, which introduce homo-nuclear bonds, are expectedly the least feasible ones, while the impurity defects are

the most energetically favorable. This is especially so for the defects arising from a Si impurity ( $Si_{Al}$  and  $Si_N$ ). In what concerns the expected defect prevalence during a hypothetical h-AlN synthesis, as judged by energy cost and geometric criteria, the vacancies occupy an intermediate position between the anti-site defects and the impurities. Some defects such as  $V_N$ ,  $Al_N$ ,  $Si_{Al}$  and  $Si_N$  lead to a breaking of the planar shape of the h-AlN due to atomic species sticking out of the sheet plane and, in some cases, to the formation of new bonds.

The detailed picture of the density of states for an h-AlN sheets incorporating defects makes clear that the defects significantly change the DOS in the vicinity of the gap and the Fermi level, in comparison to the DOS of the perfect h-AlN, which can be used for deliberately tailoring the electronic properties of individual h-AlN sheets.

The authors gratefully acknowledge support by STINT (Swedish Foundation for International Cooperation in Research and Higher Education) as well as by CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brazil), CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – Brazil) and Fundação de Amparo

à Pesquisa do Estado da Bahia – FAPESB – Brazil. A.K.-G. and G.K.G. acknowledge support by Swedish Research Council (VR). The National Supercomputer Center (NSC) in Linköping is acknowledged for providing high performance computing resources.

## References

1. K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T.J. Booth, V.V. Khotkevich, S.V. Morozov, A.K. Geim, Proc. Natl. Acad. Sci. **102**, 10451 (2005)
2. M. Farahani, T.S. Ahmadi, A. Seif, J. Mol. Struct. **126**, 913 (2009)
3. S.K. Mishra, S. Satpathy, O. Jepsen, J. Phys.: Condens. Matter **9**, 461 (1997)
4. J.N. Coleman, M. Lotya, A. O'Neil et al., Science **331**, 568 (2011)
5. D. Ehrentraut, Z. Sitar, MRS Bulletin **34**, 259 (2009)
6. R. Dalmau, B. Moody, R. Schlessler, S. Mita, J. Xie, M. Feneberg, B. Neuschl, K. Thonke, R. Collazo, A. Rice, J. Tweedie, Z. Sitar, J. Electrochem. Soc. **158**, H530 (2011)
7. A. Kakanakova-Georgieva, R.R. Ciechonski, U. Forsberg, A. Lundskog, E. Janzén, Cryst. Growth Design **9**, 880 (2009)
8. T. Oto, R.G. Banal, K. Kataoka, M. Funato, Y. Kawakami, Nat. Photon. **4**, 767 (2010)
9. Y. Taniyasu, M. Kasu, T. Makimoto, Nature **441**, 325 (2006)
10. A. Khan, K. Balakrishnan, T. Katona, Nat. Photon. **2**, 77 (2008)
11. O. Landré, V. Fellman, P. Jaffrennou, C. Bougerol, H. Renevier, A. Cros, B. Daudin, Appl. Phys. Lett. **96**, 061912 (2010)
12. Z.-H. Yuan, S.-Q. Sun, Y.Q. Duan, D.-J. Wang, Nanoscale Res. Lett. **4**, 1126 (2009)
13. T. Xie, Y. Lin, G. Wu, X. Yuan, Z. Jiang, C. Ye, G. Meng, L. Zhang, Inorg. Chem. Commun. **7**, 545 (2004)
14. Y. Li, Z. Zhou, P. Shen, S.B. Zhang, Z. Chen, Nanotechnology **20**, 215701 (2009)
15. *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data Springer Berlin-Heidelberg*, edited by W. Martienssen, G. Warlimont (2005)
16. W.-G. Jung, S.-H. Jung, P. Kung, M. Razeghi, Nanotechnology **17**, 54 (2006)
17. O. Ambacher, J. Phys. D **31**, 2653 (1998)
18. D. Sanchez-Portal, P. Ordejon, E. Artacho, J.M. Soler, Int. J. Quantum Chem. **65**, 453 (1997)
19. N. Troullier, J.L. Martins, Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991)
20. L. Kleinman, D.M. Bylander, Phys. Rev. Lett. **48**, 1425 (1982)
21. S. Azevedo, J. Kaschny, C.M.C. de Castilho, F.B. Mota, Nanotechnology **18**, 495707 (2007)
22. S. Loughin, R.H. French, W.Y. Ching, Y.N. Xu, G.A. Slack, Appl. Phys. Lett. **63**, 1182 (1993)
23. Y. Wang, S. Shi, Solid State Commun. **150**, 1473 (2010)
24. F.-L. Zheng, J.-M. Zhang, Y. Zhang, V. Ji, Physica B **405**, 3775 (2010)
25. S. Hou, J. Zhang, Z. Shen, X. Zhao, Z. Xue, Physica E **27**, 45 (2005)
26. S. Azevedo, J. Kaschny, C.M.C. de Castilho, F. de Brito Mota, Eur. Phys. J. B **67**, 507 (2009)
27. R.F. Liu, C. Cheng, Phys. Rev. B **76**, 014405 (2007)
28. P. Boguslawski, E.L. Briggs, J. Bernholc, Appl. Phys. Lett. **69**, 233 (1996)
29. E. Monroy, J. Zenneck, G. Cherkashinin, O. Ambacher, M. Hermann, M. Stutzmann, M. Eickhoff, Appl. Phys. Lett. **88**, 071906 (2006)