



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA – UFBA

Instituto de Física

Programa de Pós Graduação em Física

ROSELY MARIA VIEIRA DE SOUZA ALMEIDA

Investigação das propriedades optoeletrônicas de compostos de baixa dimensionalidade usando a teoria do funcional da densidade: ZnO e Al₂C puros e funcionalizados

Salvador, BA

24 de fevereiro de 2017

ROSELY MARIA VIEIRA DE SOUZA ALMEIDA

Investigação das propriedades optoeletrônicas de compostos de baixa dimensionalidade usando a teoria do funcional da densidade: ZnO e Al₂C puros e funcionalizados

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física, Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Física.

Universidade Federal da Bahia - UFBA

Instituto de Física

Orientador: Prof. Dr. Jailton Souza de Almeida
Coorientadora: Prof^{ca} Dra. Andreia Luísa da Rosa

Salvador, BA

24 de fevereiro de 2017

Vieira de Souza Almeida, Rosely Maria

Investigação das propriedades optoeletrônicas de compostos de baixa dimensionalidade usando a teoria do funcional da densidade: ZnO e Al_2C puros e funcionalizados / ROSELY MARIA VIEIRA DE SOUZA ALMEIDA. – SALVADOR, BA, 24 DE FEVEREIRO DE 2017-

82 F. : IL.

ORIENTADOR: PROF. DR. JAILTON SOUZA DE ALMEIDA

COORIENTADORA: PROF^A DRA. ANDREIA LUÍSA DA ROSA

TESE (DOUTORADO) – UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA - UFBA
INSTITUTO DE FÍSICA, 24 DE FEVEREIRO DE 2017.

1. ÓXIDO DE ZINCO. 2. PROPRIEDADES ÓPTICAS. 3. ENERGIA DE ADSORÇÃO. 4. MONOCAMADA. 5. SEMICONDUTOR. I. SOUZA DE ALMEIDA, JAILTON. II. TÍTULO.

ROSELY MARIA VIEIRA DE SOUZA ALMEIDA

Investigação das propriedades optoeletrônicas de compostos de baixa dimensionalidade usando a teoria do funcional da densidade: ZnO e Al₂C puros e funcionalizados

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física, Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Física.

*“Dedico esta tese ao meu esposo Devair Marcelo.
Meu chão, meu céu, meu calor, minha tempestade e minha calma.”*

Agradecimentos

- Ao meu esposo, Devair Marcelo, companheiro e confidente.
- Aos meus filhos Gustavo e Yasmin, motivos de minha incansável dedicação.
- Aos meus pais e irmãs, por entenderem minha ausência durante todos esses anos.
- Ao orientador, Jailton Souza de Almeida, pela paciência e longas horas de ensinamentos.
- À Prof^a Andreia Luísa da Rosa, pela coorientação e disponibilidade em contribuir na realização deste trabalho.
- À minha amiga inteligente e querida, Giane Damas, pela dedicação em me ajudar.
- Ao amigo da Universidade de Uppsala, Rafael Barros.
- Ao professor da Universidade de Uppsala, Sudip Chakraborty.
- Ao professor Rajeev Ahuja, pelo acolhimento na Universidade de Uppsala.
- Aos professores e colegas da UFBA, em especial a secretária do curso de pós graduação em Física, Marli.
- A todos os professores que contribuíram para a minha formação em todas as fases de minha vida. Das instituições: SESI, IFMT, UFMT e UFBA.
- À CAPES, pelo apoio financeiro durante o doutorado.
- À SEDUC, pela autorização do afastamento para o doutorado.

“...Os átomos se associaram e se tornaram moléculas. Estas se constituíram em aminoácidos, estes em proteínas, estas em células. As células se agrupam em sistemas, os sistemas em órgãos, os órgãos em seres. Os seres em espécies, as espécies em famílias, as famílias em grupos. Os grupos em sociedades, as sociedades em nações, as nações em continentes. Os continentes em mundos, os mundos em galáxias, as galáxias no universo.(...) Tem que haver uma energia maior que compõe neste instante o raciocínio micro e macro, e tudo regido pelas mesmas leis, pela mesma lógica: Deus!”
(Por Eduardo Aquino em “Bem-vindo à Vida”.)

Resumo

Nesta tese, realizamos cálculos de primeiros princípios baseados na teoria do funcional da densidade (DFT), com auxílio do *Vienna Ab Initio Simulation Package* (VASP) para o estudo das propriedades estruturais e optoeletrônicas do óxido de zinco (ZnO) e da monocamada Al_2C , puros e funcionalizados. Utilizamos o método projetor de ondas aumentadas (PAW) para descrever as funções de onda e densidades de carga. Para a investigação do ZnO *bulk* calculamos a densidade de estados (DOS), estrutura de bandas e espectro óptico através do funcional de troca e correlação na aproximação do gradiente generalizado (GGA) com a parametrização de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). A fim de melhorar a descrição dessas propriedades, também aplicamos uma correção devido a Tran e Blaha do método modificado de Becke-Johnson (TB-mBJ). Os resultados mostram uma melhor descrição do *band gap* do ZnO pelo uso do método TB-mBJ, quando comparados com valores experimentais. Para o estudo do espectro óptico, calculamos a parte real e a parte imaginária da função dielétrica com ambos os métodos GGA-PBE e TB-mBJ. No caso das nanoestruturas do ZnO consideramos duas diferentes geometrias de nanofios de ZnO, geometrias triangular e hexagonal. Neste caso, calculamos as propriedades eletrônicas e ópticas usando somente o funcional GGA-PBE. Os resultados mostram que o *band gap* do ZnO puro aumenta quando o diâmetro do nanofio diminui, revelando efeitos de confinamento quântico. Ainda investigamos a influência das moléculas CH_3COOH , $CH_3PO_3H_2$, CH_3NH_2 e CH_3SH nas propriedades eletrônicas e ópticas desses nanofios funcionalizados. Outro sistema investigado nesta tese foi a monocamada Al_2C , pura e funcionalizada. Na sua forma pura, os resultados mostram que a monocamada Al_2C é semicondutora com um *band gap* de 0.6 eV, usando o funcional GGA-PBE. Descobrimos que a monocamada Al_2C funcionalizada com átomos de nitrogênio, fósforo ou enxofre, produz uma transição isolante-metal com o fechamento completo do *band gap*. Na sequência, também calculamos as energias de adsorção quando o átomo de H é adsorvido sobre a monocamada pura e funcionalizada, bem como os valores da função trabalho e das propriedades ópticas da monocamada Al_2C pura e funcionalizada.

Palavras-chaves: óxido de zinco. energia de adsorção. propriedades ópticas. função trabalho. monocamada.

Abstract

In this Thesis, we perform first principles calculations based on the density functional theory (DFT), and employing the Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP) to study the structural and optoelectronic properties of zinc oxide (ZnO) and a monolayer Al_2C pure and functionalized. We have used the projector augmented wave (PAW) method to describe the wavefunctions and charge densities. For the investigation of ZnO bulk, we calculate the density of states (DOS), band structure and optical spectrum by using the exchange-correlation functional in the generalized gradient approximation (GGA) with the parameterization of Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). In order to improve the description of these properties, we have also applied a correction due to Tran-Blaha of the modified Becke-Johnson (TB-mBJ) method. The results show a better description of the ZnO band gap using the TB-mBJ method when compared to the experimental value. For the study of optical spectrum, we calculate the real and imaginary parts of the dielectric function with both methods GGA-PBE and TB-mBJ. In the case of ZnO nanostructures, we have considered two different geometries of ZnO nanowires, namely triangular and hexagonal geometries. In this case, the electronic and optical properties using only the GGA-PBE functional were calculated. The results show that the band gap of pure nanowires increases when the diameter of nanowires decreases, revealing effects of quantum confinement. We then investigate the influence of CH_3COOH , $CH_3PO_3H_2$, CH_3NH_2 and CH_3SH molecules in the electronic properties and optical properties of these functionalized ZnO nanowires. Another system studied in this Thesis was the Al_2C monolayer. In its pure form, the results show that Al_2C is a semiconductor with the band gap of 0.6 eV using the functional GGA-PBE. We find that the functionalization of Al_2C with nitrogen, phosphorus or sulfur atoms produces an insulating-metal transition with the complete closure of the band gap. In addition, the adsorption energies of the hydrogen atom and the work function as well as the dielectric function for the pure and functionalized Al_2C monolayer were also calculated.

Key-words: zinc oxide. adsorption energy. optical properties. work function. monolayer.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Sistema de coordenada atômica, sendo \vec{r}_i e \vec{r}_j as posições dos elétrons e \vec{R}_I e \vec{R}_J as posições dos núcleos.	6
Figura 2 – Representação esquemática de resolução autoconsistente das equações de Kohn-Sham.	12
Figura 3 – “Escada de Jacob” do funcional densidade para as aproximações do funcional da energia de troca e correlação.	14
Figura 4 – Primeira zona de Brillouin da rede hexagonal, estrutura wurtzita, com destaque os pontos de alta simetria utilizados nesta tese: $L-M-\Gamma-A-H$	19
Figura 5 – (esquerda) Rede de Bravais e (direira) rede do espaço recíproco da rede quadrada em uma e duas dimensões. Na rede recíproca a maior distância entre os pontos da rede equivale a menor distância entre átomos ou moléculas da rede real. Figura obtida na Ref. [ALS-NIELSEN, 2001].	19
Figura 6 – Representação de uma rede hexagonal $2D$ com elétrons representados por círculos azuis, em que r é a distância de um sítio da rede até o elétron e R é a distância entre dois sítios da rede.	21
Figura 7 – Ilustração esquemática do potencial de todos os elétrons (linha pontilhada) e pseudo elétrons (linha contínua) e funções de onda correspondentes, nas proximidades do núcleo. O raio de corte para o qual o potencial e a autofunção não são afetados é r_c	23
Figura 8 – Sistema atômico do carbono mostrando os elétrons de <i>core</i> congelados e os elétrons de valência, para a construção de um pseudopotencial. Figura adaptada da Ref. [LEE, 2011].	23
Figura 9 – Diagrama esquemático da formação de bandas eletrônicas em um sólido a partir da aglomeração de átomos livres.	27
Figura 10 – Diagrama esquemático apresentando a diferença entre os materiais: isolantes, semicondutores e condutores, onde E_F denota a energia de Fermi.	28
Figura 11 – (a) Diagrama esquemático apresentando o processo de transição direta e (b) indireta nos semicondutores. A seta vertical, representa a absorção de um fóton, enquanto a horizontal representa a absorção ou a emissão de um fônon. Figura adaptada da Ref. [FOX, 2001].	29
Figura 12 – Representações esquemáticas da estrutura cristalina do ZnO (estrutura wurtzita), após a otimização.	33
Figura 13 – (a) DOS total e parcial do ZnO com funcional GGA-PBE e (b) o potencial TB-mBJ.	34

Figura 14 – (a) Estrutura de bandas calculada para o ZnO <i>bulk</i> com funcional GGA-PBE e (b) o potencial TB-mBJ.	35
Figura 15 – (a) Média da parte imaginária da função dielétrica ϵ_2 , com funcional GGA-PBE e o potencial TB-mBJ. (b) Coeficiente de absorção α do ZnO, da ordem de $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, GGA-PBE e TB-mBJ.	36
Figura 16 – (a) Média da parte real e (b) imaginária da função dielétrica com o potencial TB-mBJ e o funcional GGA-PBE comparados com resultados experimentais ¹ de [GORI et al., 2010].	37
Figura 17 – Média da parte imaginária da função dielétrica, com TB-mBJ e GGA-PBE comparados com resultados teóricos ¹ de [GORI et al., 2010].	38
Figura 18 – Geometrias otimizadas dos NW's de ZnO na estrutura triangular, com estequiometrias $(ZnO)_{13}$, $(ZnO)_{13}H_{18}$, $(ZnO)_{22}$ e $(ZnO)_{22}H_{24}$, respectivamente. As esferas cinzas, vermelhas e rosas representam átomos de Zn, O e H, respectivamente.	40
Figura 19 – Comprimento de ligação, l_1 , l_2 , l_3 , l_4 , l_5 e l_6 , entre os átomos dos NW's de ZnO na estrutura triangular $(ZnO)_{13}$, e $(ZnO)_{13}H_{18}$, respectivamente.	41
Figura 20 – Geometrias otimizadas de NW's de ZnO na estrutura hexagonal com estequiometrias $(ZnO)_6$, $(ZnO)_{24}$ e $(ZnO)_{24}H_{24}$, respectivamente.	41
Figura 21 – Representação em azul da altura para os NW's de estrutura triangular em nossos cálculos.	42
Figura 22 – DOS dos NW's com estrutura triangular não passivados com H (N1 e N2) e passivados com H (P1 e P2).	44
Figura 23 – Estrutura de bandas dos NW's de estruturas triangular (a) N1 e (b) P1 e as indicações CBM (mínimo da banda de condução) e VBM (máximo da banda de valência).	44
Figura 24 – Estrutura de bandas dos NW's de estruturas triangular (a) N2 e (b) P2 na direção [0001], e as indicações CBM (mínimo da banda de condução) e VBM (máximo da banda de valência).	45
Figura 25 – DOS total e parcial dos NW's (a) N2 e (b) P2 de ZnO na estrutura triangular com as estequiometrias: $(ZnO)_{22}$ e $(ZnO)_{22}H_{24}$	45
Figura 26 – DOS dos NW's de ZnO (N1, N2 e P2).	46
Figura 27 – (a) Estrutura de bandas do NW de estrutura hexagonal N1 e (b) estruturas dos NW's N1, N2 e P2 na direção [0001], e as indicações CBM (mínimo da banda de condução) e VBM (máximo da banda de valência).	47
Figura 28 – Estrutura de bandas dos NW's de estrutura hexagonal N2 (a) e P2 (b) na direção [0001], e as indicações CBM (mínimo da banda de condução) e VBM (máximo da banda de valência).	47

Figura 29 – Comparação entre as médias da parte imaginária da função dielétrica ϵ_2 , dos NW's com estrutura (a) triangular e (b) hexagonal. N1 e N2 são estruturas não passivadas com átomo de H, P1 e P2 são estruturas passivadas.	48
Figura 30 – Comparação entre os coeficientes de absorção α , dos NW's com estrutura (a) triangular e (b) hexagonal. N1 e N2 são estruturas não passivadas com átomo de H, P1 e P2 são estruturas passivadas.	49
Figura 31 – Átomos de zinco, oxigênio, carbono, hidrogênio e fósforo, são exibidos como azul claro, vermelho, cinza, branco e alaranjado, respectivamente.	50
Figura 32 – Átomos de zinco, oxigênio, carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre, são exibidos como azul claro, vermelho, cinza, branco, vermelho e amarelo respectivamente.	51
Figura 33 – DOS calculada do NW de ZnO funcionalizado, $ZnO(CH_3COOH)$, total e por átomo.	52
Figura 34 – DOS calculada do NW de ZnO funcionalizado, $ZnO(CH_3PO_3H_2)$, total e por átomo.	52
Figura 35 – DOS calculada do NW de ZnO funcionalizado, $ZnO(CH_3NH_2)$, total e por átomo.	53
Figura 36 – DOS calculada do NW de ZnO funcionalizado, $ZnO(CH_3SH)$, total e por átomo.	53
Figura 37 – Estrutura de bandas calculada dos nanofios, nas estrutura (a) $ZnO(CH_3COOH)$ e (b) $ZnO(CH_3PO_3H_2)$	54
Figura 38 – Estrutura de bandas calculada dos nanofios, nas estrutura (a) $ZnO(CH_3NH_2)$ e (b) $ZnO(CH_3SH)$	54
Figura 39 – Comparação entre as médias da parte imaginária da função dielétrica, comparados com NW puro (esquerda) $(ZnO)_{24}H_{24}$ e (direita) coeficiente de absorção dos NW's de ZnO funcionalizados.	55
Figura 40 – Gráfico da refletividade R , em (a) função da energia em eV e em (b) função do comprimento de onda em nm.	56
Figura 41 – Comparação entre os índices de refração n , para os fios de ZnO funcionalizados.	57
Figura 42 – Geometria otimizada da monocamada Al_2C (2D) e os vetores de rede \mathbf{a} e \mathbf{b} , em (a) perspectiva e no (b) centro da caixa. As esferas marrons representam átomos de carbono e as esferas azuis átomos de alumínio.	59
Figura 43 – Vista superior, lateral e em perspectiva, respectivamente, da estrutura $Al_2CH : N$	59
Figura 44 – Vista superior, lateral e em perspectiva, respectivamente, da estrutura $Al_2CH : P$	60

Figura 45 – Vista superior, lateral e em perspectiva, respectivamente, da estrutura $Al_2CH : S$	60
Figura 46 – Vista superior, lateral e em perspectiva, respectivamente, da estrutura $Al_2CH : B$	61
Figura 47 – DOS total e parcial para a monocamada Al_2C primitiva.	62
Figura 48 – DOS total e parcial para as estruturas (a) $Al_2CH : N$ e (b) $Al_2CH : P$	62
Figura 49 – DOS total e parcial, para as estruturas (a) $Al_2CH : S$ e estrutura (b) $Al_2CH : B$	63
Figura 50 – Função trabalho para a monocamada Al_2C primitiva e funcionalizada.	65
Figura 51 – Comparação entre as médias da parte imaginária da (esquerda) função dielétrica e (direita) coeficiente de absorção da monocamada Al_2C pura e funcionalizada.	66
Figura 52 – Parte real da função dielétrica para a monocamada Al_2C primitiva e funcionalizada.	67
Figura 53 – Curva da energia total para o ZnO <i>bulk</i> em função da energia de corte, E_{cut} . Em destaque, a energia de corte estabelecida para os cálculos.	74
Figura 54 – Curva da energia total em função da malha de pontos k. Em destaque a malha de pontos k estabelecida para os cálculos.	75
Figura 55 – Curva da energia total em função do parâmetro de rede. Em destaque o parâmetro de rede estabelecido para os cálculos.	75

Lista de tabelas

Tabela 1 – Parâmetros estruturais calculados para o ZnO na estrutura wurtzita comparados aos resultados previamente publicados, teóricos (teor.) e experimental (exp.).	33
Tabela 2 – Comprimentos de ligação entre os átomos de Zn e O.	41
Tabela 3 – Valores do <i>band gap</i> E_g , calculados para os NW's N1, N2, P1 e P2 (na direção [0001]).	43
Tabela 4 – Valores do <i>band gap</i> E_g , calculados para o NW de estrutura hexagonal cuja fórmula é $(ZnO)_{24}H_{24}$	46
Tabela 5 – Valores de energia de adsorção por estrutura.	63
Tabela 6 – Cálculo da função trabalho do Al_2C puro e funcionalizado, usando o funcional PBE: $Al_2CH : N$, $Al_2CH : P$, $Al_2CH : S$ e $Al_2CH : B$, respectivamente.	64
Tabela 7 – Cálculo dos picos da média da parte imaginária da função dielétrica ε_2 , $\varepsilon_1(0)$ e correspondente $n(0)$, da monocamada Al_2C pura e funcionalizada, usando o funcional PBE: $Al_2CH : N$, $Al_2CH : P$, $Al_2CH : S$ e $Al_2CH : B$, respectivamente.	67
Tabela 8 – Parte imaginária da função dielétrica em função da frequência (partícula independente, sem efeito de campo local), calculada para o ZnO <i>bulk</i>	72
Tabela 9 – Parte imaginária da função dielétrica em função da frequência (partícula independente, sem efeito de campo local), calculada para a monocamada Al_2C	73

Lista de abreviaturas e siglas

DFT	Teoria do Funcional da Densidade
ABO	Aproximação de Born-Oppenheimer
HK	Hohenberg e Kohn
KS	Kohn e Sham
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
GGA	Aproximação do Gradiente Generalizado
LDA	Aproximação da Densidade Local
TB-mBJ	Potencial de Becke e Johnson modificado por Tran-Blaha
DOS	Densidade de estados
2 D	Duas dimensões
XC	Troca e correlação
NW's	Nanofios
E_g	Energia de <i>gap</i>
CBM	Mínimo da banda de condução
VBM	Máximo da banda de valência

Lista de símbolos

ρ	Densidade eletrônica
Ψ	Função de onda
\hbar	Constante de Planck reduzida
$\langle \varepsilon_2 \rangle$	Média da parte imaginária da função dielétrica

Sumário

	Introdução	1
	1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	5
1.1	O problema de muitos corpos	5
1.2	Teoria do funcional da densidade (DFT)	8
1.3	Integrais na primeira zona de Brillouin	18
1.4	Teorema de Bloch e energia de corte	20
1.5	Elétrons de <i>core</i> , elétrons de valência e pseudopotenciais	22
1.6	O método PAW	24
1.7	Otimização da estrutura cristalina nos cálculos	26
1.8	Estrutura de bandas e densidade de estados	27
1.9	Propriedades ópticas	29
1.10	Função trabalho e energia de adsorção para a monocamada	31
	2 <i>ZnO</i> - BULK	32
2.1	Estrutura cristalina e estrutura eletrônica do ZnO	32
2.1.1	Cálculos da densidade de estados e estrutura de bandas	33
2.2	Propriedades ópticas	35
	3 <i>ZnO</i> - NANOFIOS	39
3.1	Sistemas nanoestruturadas de ZnO	39
3.1.1	Propriedades estruturais	42
3.1.2	Densidade de estados e estrutura de bandas	43
3.1.2.1	NW's-ZnO triangulares	43
3.1.2.2	NW's-ZnO hexagonais	46
3.1.3	Propriedades ópticas dos NW's de ZnO com estruturas triangular e hexagonal	48
	4 NANOFIOS DE <i>ZnO</i> FUNCIONALIZADOS	50
4.0.1	Densidade de estados e estrutura de bandas	51
4.0.2	Propriedades ópticas dos nanofios de ZnO funcionalizados	55
	5 MONOCAMADA Al_2C	58
5.1	Propriedades estruturais e eletrônicas da monocamada Al_2C	58
5.2	Metodologia computacional para a monocamada Al_2C , pura e funcionalizada	60
5.2.1	Densidade de estados	61

5.2.2	Adsorção	63
5.2.3	Função trabalho	64
5.2.4	Propriedades ópticas	65
	Conclusões	68

APÊNDICES **71**

A – COMPONENTES DO TENSOR DIELÉTRICO	72
---	-----------

B – O ÓXIDO DE ZINCO <i>BULK</i> - TESTES DE CONVERGÊNCIA	74
--	-----------

Referências	77
------------------------------	-----------

Introdução

A história mostra que o nosso estilo de vida depende de como a sociedade processa os recursos naturais para transformá-los em produtos e serviços que possibilitem melhorar a qualidade de vida e que nos propiciem um maior bem-estar. Com as mudanças tecnológicas ao longo dos tempos, o nosso estilo de vida foi drasticamente alterado e passamos a demandar mais recursos naturais para viabilizar o consumo crescente de energia, por exemplo, devido às alterações nos meios de produção de alimentação, locomoção e comunicação. Mais recentemente, o desenvolvimento da indústria eletrônica acelerou a mudança no modo como vivemos devido a invenção de diversos dispositivos eletrônicos capazes de simplificar enormemente diversas tarefas complexas realizadas no nosso cotidiano além de possibilitar o surgimento de novas tecnologias. Apesar desta revolução tecnológica, a preocupação com o uso dos recursos naturais ainda persiste, devendo ele ser feito de maneira cuidadosa por serem recursos limitados. A sua utilização de forma irracional pode levar não somente à sua escassez mas também a impactos ambientais indesejados à própria sociedade. Para se obter uma maior eficiência no uso dos recursos naturais que são empregados como matéria prima nos dispositivos eletrônicos é importante o conhecimento da abundância de seus elementos constituintes na natureza e a melhor maneira de processá-los.

A fabricação de um material para o seu posterior uso em um dispositivo eletrônico é um processo complexo que envolve várias técnicas químicas e físicas que demandam um grande número de pessoas altamente qualificadas e uma boa infraestrutura laboratorial que permita o acesso a equipamentos variados para garantir a qualidade do material obtido no processo de síntese. Para se obter uma amostra de boa qualidade, no entanto, é necessário o conhecimento da rota de síntese do material e esse processo pode ser demorado e muito caro devido ao uso dos reagentes e às diversas tentativas que precisam ser realizadas até se obter o sucesso. Uma maneira de auxiliar a descoberta da rota de síntese e o processo de fabricação de novos materiais, além das investigações de suas propriedades físicas, é o uso de modelagem computacional. Devido ao uso de computadores cada vez mais velozes, aliado ao

desenvolvimento de algoritmos numéricos eficientes, os resultados das grandezas estudadas obtidos através de modelagem computacional tornaram-se, atualmente, uma importante fonte de informação no âmbito da comparação com os dados experimentais e à predição de resultados a partir de primeiros princípios, isto é, baseados num pequeno número de parâmetros e na utilização das leis físicas que governam as interações consideradas no modelo.

Os materiais utilizados nas respectivas aplicações tecnológicas devem possuir propriedades compatíveis com as características necessárias do dispositivo a ser fabricado. Por isso, é fundamental o entendimento das interações entre os seus constituintes no nível da escala atômica. Por exemplo, as estruturas metal orgânicas cristalinas (MOFs), são materiais cujos centros metálicos são ligados por moléculas orgânicas formando uma estrutura cristalina altamente porosa. Os MOFs são materiais relativamente fáceis de sintetizar, fáceis para ajustar, isto é, os centros metálicos e as moléculas ligantes podem ser facilmente alterados [Nandi et al., 2015]. Outras moléculas podem ser colocadas dentro dos poros e por isso os MOFs são materiais considerados para captura de dióxido de carbono com o intuito de reduzir o nível dessas moléculas na atmosfera. Outras aplicações incluem adsorção e separação de gás, etc. Outro tipo de dispositivo pode possuir requisitos completamente diferentes como, por exemplo, no caso de materiais para baterias de íons de lítio. Nesse caso, os materiais adequados devem possuir alta condutividade eletrônica necessária para gerar a corrente elétrica, rápida difusão de íons através do eletrólito, tensão estável em eletrólito não aquoso, alta densidade de energia, etc [NITTA et al., 2015].

Os óxidos formam uma grande classe de materiais com uma variedade enorme de aplicações tecnológicas devido à sua diversidade de propriedades físicas [YU; MARKS; FACCHETTI, 2016]. Os óxidos normalmente apresentam boa estabilidade química, térmica, mecânica e elétrica. Por exemplo, entre os óxidos a condutividade elétrica pode variar dezenas de ordem de grandezas e podemos encontrar compostos metálicos como o óxido de titânio, semicondutores como o óxido de zinco e isolantes como o óxido de alumínio [TULLER, 1983].

Em particular, o óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor de *gap* direto ($E_g \sim 3.3$ eV), boa transparência, mobilidade eletrônica e piezoeletricidade elevada que o torna útil para aplicações em dispositivos optoeletrônicos, LED, lasers, eletrodos, células solares e sensores [MORKOÇ; ÖZGÜR, 2009; ELLMER, 2008]. O ZnO também é um material com potencial aplicação em fotocatalise, para a produção de energia limpa, a partir da separação da água em hidrogênio e oxigênio. Utilizado em sensores de gás, o ZnO apresenta alta sensibilidade na detecção de gases como H_2 , CO, CO_2 , H_2S , NH_3 , etc. [RAO, 2000]. Devido a sua importância e suas características, um grande número de pesquisadores passou a fabricar diversos tipos de nanoestruturas de ZnO [MORKOÇ; ÖZGÜR, 2009]. Além das características do cristal, nanoestruturas com dimensões variadas (1 nm até

100 nm¹) e uma razão superfície/volume elevada tem sido consideradas como potenciais candidatos para aplicações, entre outras, em fotocatalise e sensores de gás [LIAO et al., 2015].

Além disso, materiais bidimensionais (2D), também têm sido foco de intensos estudos desde a última década, a partir do sucesso do grafeno [NOVOSELOV et al., 2004]. Existe ainda, uma certa quantidade de novos materiais bidimensionais que vem surgindo com potencial de provocar uma revolução científica e tecnológica em magnitude inimaginável, tais como MoS_2 , $MoSe_2$, WS_2 , WSe_2 , etc. As propriedades de tais materiais (por exemplo, mobilidade de elétrons e *band gap*) podem ser modificadas devido à adsorção química ou física de átomos, moléculas ou grupos funcionais. Um material 2D recém descoberto, é a monocamada semicondutora Al_2C com um *band gap* de 1,05 eV (com funcional HSE06) [DAI et al., 2014], muito próximo ao do silício *bulk*.

Nesta tese, efetuamos um estudo extensivo das propriedades eletrônicas e ópticas de cristais de ZnO, nanoestruturas de ZnO e da monocamada Al_2C , puros e funcionalizados, utilizando simulações computacional totalmente *ab initio*. Os cálculos são baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) e foram realizados empregando o código de simulação computacional *Vienna Ab Initio Simulation Package* (VASP).

Justificativa e Objetivos

Começamos com ZnO, por ser um material de grande potencial para aplicações tecnológicas e reportamos aqui a importância do estudo do *gap* desse material. É bem conhecido que o ZnO tem um *band gap* (E_g) experimental de 3,44 eV e que os funcionais padrões subestimam o seu valor de E_g , dando considerável erro no valor da energia de *gap*. Corrigir esse erro é de considerável importância para a compreensão das propriedades optoeletrônicas desse importante semicondutor. Assim investigamos o ZnO, desde o *bulk*, partindo para nanofios puros e na sequência funcionalizados. Por fim analisamos a monocamada 2D Al_2C pura e funcionalizada. Ao se funcionalizar um material, um dos objetivos é possibilitar variar o valor de E_g para determinadas aplicações tecnológicas. A dopagem com o uso de elementos metálicos da tabela periódica foi muito investigada para a obtenção da diminuição de E_g , mas de acordo com Liu et al. [2009], o deslocamento da curva de absorção de sistemas dopados com metais pode ter uma origem complexa. Assim sendo, uma melhor maneira de se conseguir a redução do valor de E_g é a dopagem com espécies não metálicas tais como C, N e S. Desta maneira, funcionalizamos a monocamada Al_2C com os elementos não metálicos da tabela periódica N, P e S e ainda investigamos a dopagem com o semimetal B.

A motivação para nossa investigação, tanto dos nanofios quanto da monocamada

¹ Um nanômetro é igual a 10^{-9} m (1nm).

Al_2C , está em fornecer um suporte teórico para pesquisas experimentais e guiar o processo de manufatura de dispositivos baseados nesses materiais.

Organização da Tese

A partir deste ponto, a descrição da presente tese é feita da seguinte maneira:

No Cap.1 foi apresentada a metodologia usada para os cálculos e os principais conceitos investigados na presente tese, tais como densidade de estados eletrônicos (DOS²), estrutura de bandas e propriedades ópticas. No Cap. 2 são apresentados nossos resultados e discussões para o ZnO *bulk*. No Cap. 3 apresentamos nossos cálculos, juntamente com os resultados para os nanofios de ZnO nas estruturas triangular e hexagonal. No Cap. 4 são discutidos nossos resultados para os nanofios de ZnO funcionalizados. No Cap. 5 apresentamos nossos resultados para a monocamada Al_2C , juntamente com todas as estruturas da monocamada Al_2C pura e funcionalizada, em que são apresentadas as monocamadas com os átomos adsorvidos em suas superfícies, juntamente com o átomo de H. Finalizamos com as conclusões através de síntese dos resultados obtidos e as perspectivas de trabalhos futuros.

² Abreviação do inglês: *Density of States*.

Todos os cálculos realizados nesta tese, foram desenvolvidos por meio do método de primeiros princípios, também designados como métodos *ab initio*. Métodos *ab initio* simulam sistemas reais, encontrados na natureza ou mesmo produzidos em laboratórios. O termo *ab initio* é atribuído aos métodos de cálculos derivados diretamente de princípios teóricos, sem incorporar qualquer tipo de dados experimentais. Em geral, o objetivo principal de cálculos *ab initio* é a resolução da equação de Schrödinger para sistemas de muitos elétrons. Naturalmente, esta tarefa pode ser realizada em vários níveis de precisão e em diferentes custos computacionais.

1.1 O problema de muitos corpos

Desde o surgimento da mecânica quântica, a partir das primeiras décadas do século XX, tornou-se possível desenvolver modelos capazes de prever e explicar satisfatoriamente as propriedades físicas e químicas dos sólidos do ponto de vista atômico e nuclear. Embora esta teoria, a partir da equação de Schrödinger, possibilite o cálculo das propriedades de qualquer molécula ou cristal, uma solução exata está limitada a um pequeno número de sistemas. Isto se deve ao acoplamento eletrônico e ao movimento nuclear que tornam as equações extremamente difíceis de serem resolvidas e, também, devido à impossibilidade de descrever exatamente as interações repulsivas elétron-elétron.

Um sistema de elétrons e núcleos interagentes pode ser representado por M núcleos de carga Z_I nas posições $\{\vec{R}_I\}$, com $I = 1, \dots, M$ e N elétrons nas posições $\{\vec{r}_i\}$, com $i = 1, \dots, N$, como ilustrado na Figura 1.

A dinâmica de um sistema físico, no formalismo da mecânica quântica, pode ser descrita pela equação de Schrödinger independente do tempo

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) = E\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) , \quad (1.1)$$

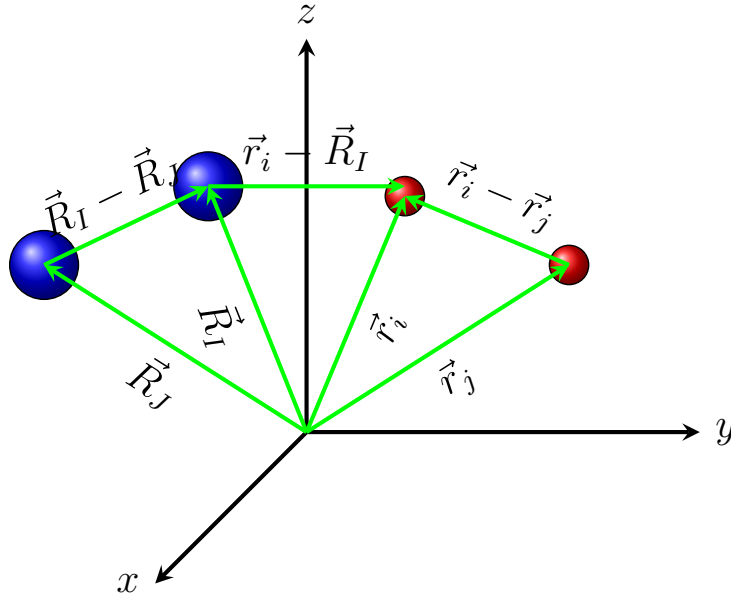


Figura 1 – Sistema de coordenada atômica, sendo \vec{r}_i e \vec{r}_j as posições dos elétrons e \vec{R}_I e \vec{R}_J as posições dos núcleos.

com

$$\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N; \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M)^1. \quad (1.2)$$

O operador Hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}$, não relativístico, é uma soma de todos os termos de energia envolvidos: energia cinética e energia potencial. As energias cinéticas são devidas aos elétrons e aos núcleos. As energias potenciais² são provenientes das interações Coulombianas elétron-núcleo, elétron-elétron e núcleo-núcleo. Representamos o operador Hamiltoniano, $\hat{\mathcal{H}}$

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} = & -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M_n} \sum_{I=1}^M \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^M \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{I,J=1 \\ I \neq J}}^M \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}. \end{aligned} \quad (1.3)$$

Na Eq. 1.1, $\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I)$ é a função de onda de todas as partículas envolvidas. Podemos escrever o Hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}$ da Eq. 1.3, como uma soma dos vários termos

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{T}_n(\vec{R}) + \hat{V}_{e-n}(\vec{r} - \vec{R}) + \hat{V}_{e-e}(\vec{r}) + \hat{V}_{n-n}(\vec{R}). \quad (1.4)$$

Os dois primeiros termos representando o operador de energia cinética eletrônica \hat{T}_e e operador de energia cinética nuclear \hat{T}_n . Os últimos três termos seguintes representam o operador referente a energia potencial atrativa de N elétrons devido aos núcleos, \hat{V}_{e-n} , o

¹ A partir deste ponto, por questão de simplificação adotamos: $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N; \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = \Psi(\vec{r}, \vec{R})$.

² Em nossa abordagem, consideramos o termo da energia potencial $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1$.

operador energia potencial repulsiva elétron-elétron, \hat{V}_{e-e} , e o operador da energia potencial repulsiva núcleo-núcleo, \hat{V}_{n-n} . As massas dos núcleos estão representadas por M_n e as massas dos elétrons por m , ainda temos, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, onde h é a constante de Planck.

Para a obtenção da solução analítica da equação de Schrödinger para sistemas multieletrônicos, métodos de aproximação precisam ser introduzidos. A primeira e importante aproximação aplicada, se baseia no fato dos elétrons se moverem muito mais rápido que os núcleos, com isso, para um dado conjunto de posições dos núcleos, os elétrons ajustam suas posições quase que instantaneamente antes dos movimentos dos núcleos. Para justificar essa aproximação, podemos aplicar o *princípio da incerteza de Heisenberg*

$$\begin{aligned}\Delta x.\Delta p &= \Delta x.\Delta(mv) = m\Delta x.\Delta v \geq \hbar \\ \Delta X.\Delta P &= \Delta X.\Delta(MV) = M\Delta X.\Delta V \geq \hbar ,\end{aligned}\tag{1.5}$$

sendo a primeira equação para um elétron e a segunda para um núcleo, e como as massas dos núcleos são vários milhares de vezes maiores que as massas dos elétrons, assumindo que as desigualdades podem ser substituídas por igualdades

$$\frac{\Delta X.\Delta V}{\Delta x.\Delta v} \simeq \frac{m}{M} \ll 1 .\tag{1.6}$$

Essa aproximação é conhecida como Aproximação de [Born e Oppenheimer \[1927\]](#) (ABO), ou aproximação adiabática.

Na ABO³ é permitido desacoplar o Hamiltoniano em uma parte eletrônica e uma parte nuclear e tratá-las separadamente. A energia cinética nuclear, por ser muito pequena, comparada a energia cinética dos elétrons, pode ser desprezada, e o potencial Coulombiano da interação nuclear, considerado uma constante.

A energia total do sistema é uma soma das energias dos elétrons e energia dos núcleos, enquanto que a função de onda do sistema completo, apresenta uma parte exclusivamente nuclear e outra eletrônica, ou seja,

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_e(\vec{r}, \vec{R})\phi_{nuc}(\vec{R}) .\tag{1.7}$$

Conseqüentemente, a equação de Schrödinger para a parte eletrônica é escrita como

$$\hat{\mathcal{H}}_e(\vec{r}, \vec{R})\psi_e = E_e\psi_e(\vec{r}, \vec{R}) ,\tag{1.8}$$

com o Hamiltoniano eletrônico dado por

$$\hat{\mathcal{H}}_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^M \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} .\tag{1.9}$$

³ Mais detalhes sobre a ABO podem ser obtidas nas Refs. [[SPRINGBORG, 2000](#); [VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2004](#)].

Os termos restantes da Eq. 1.9 descrevem o movimento de N elétrons em uma região contendo M núcleos localizados em pontos fixos. Do “ponto de vista” do elétron, as forças dos núcleos são consideradas externas, com isso, as posições dos núcleos estão envolvidas, mas apenas como parâmetros e qualquer derivada com respeito as coordenadas nucleares, convenientemente desaparecem. Assim, o problema de autovalores da Eq. 1.1 pode ser dividido em dois problemas de autovalores independentes para os elétrons e núcleos. A partir de agora, nosso interesse está centrado no problema de autovalores dos elétrons, Eq. 1.8.

A ABO é o primeiro passo para a obtenção de uma solução da equação de Schrödinger de muitos corpos para um sistema de elétrons interagentes⁴. O Hamiltoniano eletrônico será representado simplesmente por

$$\hat{\mathcal{H}}_e = \hat{\mathcal{H}}.$$

O Hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}$ da Eq. 1.9, é escrito como uma soma dos termos: $\hat{T}_e = \hat{T}$, $\hat{V}_{e-n} = V$ e $\hat{V}_{e-e} = \hat{U}$

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{U}, \quad (1.10)$$

com $\hat{\mathcal{H}}$ sendo o operador Hamiltoniano eletrônico, os operadores \hat{T} e \hat{U} são os chamados *operadores universais*, são os mesmos para qualquer sistema, enquanto que \hat{V} é um operador dependente do sistema (não universal). O potencial V é chamado de potencial externo. Esse potencial externo, não esta restrito a interação Coulombiano atrativa que os elétrons sentem devido ao núcleo, mas também para os casos quando o sistema é exposto a um campo externo eletrostático ou magnético.

1.2 Teoria do funcional da densidade (DFT)

A equação de Schrödinger $\hat{\mathcal{H}}\Psi = E\Psi$, no entanto é eficaz apenas para um número bem reduzido de sistemas. Tal como o caso de um elétron num poço potencial, o qual é resolvida de forma analítica, e ainda para o caso de sistemas contendo um número reduzido de átomos. Isso é devido a dificuldade de tratar o efeito de muitos corpos. A equação de onda depende de $3N$ coordenadas, onde N é o número de elétrons do sistema.

Uma das soluções para esse problema surge, quando [Hohenberg e Kohn \[1964\]](#), apresentam dois teoremas sobre a densidade eletrônica e o funcional energia. Esses teoremas fundamentam a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). A DFT trata do problema de muitos corpos interagentes a partir da densidade eletrônica ρ , sem referência explícita a função de onda de muitos corpos, Ψ . Sua principal vantagem está no fato de que o problema

⁴ A ABO é aplicada também em sistemas que envolvem elétrons fracamente correlacionados, como em semicondutores do tipo Si e GaAs.

de 3 N dimensões foi trocado por um problema de 3 dimensões. A densidade eletrônica depende somente de três variáveis espaciais: x, y, z. Tornando assim, um problema tratável computacionalmente e menos abstrato do que a função de onda do sistema. A DFT é considerada como sendo o método mais bem sucedido em cálculos de estrutura eletrônica devido a sua eficiência computacional.

Hohenberg e Kohn [1964] (HK) mostraram que um papel especial pode ser dado a densidade de partículas no estado fundamental para um sistema quântico de muitos corpos: a densidade pode ser considerada como uma “variável básica”, isto é, *todas* as propriedades do sistema podem ser consideradas como sendo *funcionais* únicos da densidade do estado fundamental [MARTIN, 2004].

Os teoremas de Hohenberg-Kohn

Teorema 1 (HK). *O potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$, sentido pelos elétrons é um funcional único, exceto por uma constante, da densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$.*

Teorema 2 (HK). *Um funcional universal para a energia $E[\rho]$ pode ser definido em termos da densidade $\rho(\mathbf{r})$, válido para qualquer $V_{ext}(\mathbf{r})$. Sendo que para um particular $V_{ext}(\mathbf{r})$, a energia do estado fundamental E_0 , é mínima para a densidade $\rho(\mathbf{r})$ exata.*

De acordo com esses teoremas⁵, o valor esperado do Hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}$ na Eq. 1.10, pode ser expresso como

$$\langle \Psi | \hat{\mathcal{H}} | \Psi \rangle = E[\rho(\mathbf{r})] . \quad (1.11)$$

Se a forma do funcional energia é conhecida, pode-se variar a densidade de elétrons até que a função de energia seja minimizada pelo uso do princípio variacional:

$$\frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho} = 0 . \quad (1.12)$$

Da Eq. 1.12, a densidade de elétron correspondente ao mínimo da energia E_0 , é a densidade do estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$. Assim, a energia do estado fundamental é escrita

$$E_0 = \langle \Psi | \hat{\mathcal{H}} | \Psi \rangle = E[\rho_0(\mathbf{r})] . \quad (1.13)$$

As equações de Kohn-Sham

A DFT é o método mais largamente utilizado atualmente para o cálculo de estrutura eletrônica, devido a abordagem proposta por Kohn e Sham [1965]: *substituir o problema original de muitos corpos por um problema auxiliar de partículas independentes*

⁵ Uma completa explanação da DFT e as provas desses teoremas podem ser encontradas nas Refs. [MARTIN, 2004; VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2004; CAPELLE, 2006].

[MARTIN, 2004]. Os teoremas de Hohenberg-Kohn apenas provam a existência dos funcionais, enquanto que Kohn e Sham [1965] (KS) apontam o caminho para a construção dos funcionais. A partir da equação para um sistema interagente (Eq. 1.9), Kohn e Sham definem um sistema não interagente. Mostraremos brevemente os passos para obtê-lo.

A energia como um funcional da densidade, pode ser escrita como

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \langle \Psi | \hat{\mathcal{H}} | \Psi \rangle , \quad (1.14)$$

substituindo o Hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}$ da Eq. 1.10 na Eq. 1.14

$$\begin{aligned} E[\rho] &= \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{U} | \Psi \rangle \\ E[\rho] &= T[\rho] + V[\rho] + U[\rho] . \end{aligned} \quad (1.15)$$

A energia $E[\rho]$ como funcional é descrita em termos do funcional de energia cinética dos elétrons $T[\rho]$, do funcional que descreve as interações elétrons-íons $V[\rho]$ e do funcional que descreve interações elétron-elétron $U[\rho]$. O termo da energia cinética $T[\rho]$, será decomposto em:

- partícula independente: $T_s[\rho]$,
- partícula de correlação: $T_c[\rho]$.

O funcional do termo da energia cinética das partículas independentes, ($T_s[\rho]$) é dado pela expressão

$$T_s[\rho] = T_s(\phi_i(\mathbf{r})) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) d^3(\mathbf{r}) , \quad (1.16)$$

onde ϕ_i representa a função de onda de cada partícula. Já a energia cinética de correlação, corresponde a diferença entre a energia cinética total e a energia cinética de partículas independentes, escrita como

$$T_c[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] . \quad (1.17)$$

O termo $U_H[\rho]$, chamado funcional de Hartree, representa parte da energia de interação elétron-elétron

$$U_H[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3(\mathbf{r}) d^3(\mathbf{r}') , \quad (1.18)$$

essa expressão representa a energia de interação clássica entre os elétrons, ou seja, a interação entre cada elétron e a densidade média de carga de todos os elétrons do sistema. Representamos a diferença decorrente da substituição de U por U_H , por

$$U_{xc}[\rho] = U[\rho] - U_H[\rho] . \quad (1.19)$$

Finalmente, admitindo conhecidos $T_s[\rho]$ e $U_H[\rho]$, reescrevemos o funcional da energia da Eq. 1.15

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V[\rho] + U_H[\rho] + E_{xc}[\rho] , \quad (1.20)$$

uma vez que

$$E_{xc}[\rho] = T_c[\rho] + U_{xc}[\rho] . \quad (1.21)$$

Com isso, a energia de troca e correlação E_{xc} , reúne toda a diferença proveniente da substituição do sistema interagente por um sistema não interagente. De acordo com o *teorema 2 de HK*, e minimizando a Eq. 1.20 com relação a densidade ρ :

$$\begin{aligned} \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} &= \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \underbrace{\frac{\delta V[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}}_{v[\rho, \mathbf{r}]} + \underbrace{\frac{\delta U_H[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}}_{v_H[\rho, \mathbf{r}]} + \underbrace{\frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}}_{v_{xc}[\rho, \mathbf{r}]} = 0 \\ &= \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v[\rho, \mathbf{r}] + v_H[\rho, \mathbf{r}] + v_{xc}[\rho, \mathbf{r}] = 0 , \end{aligned} \quad (1.22)$$

com $v[\rho, \mathbf{r}]$ representando o potencial produzido pelos núcleos dos átomos, $v_H[\rho, \mathbf{r}]$ o potencial de Hartree, e $v_{xc}[\rho, \mathbf{r}]$ o potencial de troca e correlação.

Analisaremos agora um sistema não interagente, ou seja, composto por partículas independentes, na qual a densidade eletrônica é ρ_s . Dessa maneira, $U[\rho] = 0$.

$$E_s[\rho_s] = T_s[\rho_s] + V_s[\rho_s] . \quad (1.23)$$

Novamente, de acordo com o *teorema 2 de HK*, e minimizando a Eq. 1.23 com relação a densidade ρ_s :

$$\begin{aligned} \frac{\delta E_s[\rho_s]}{\delta \rho_s(\mathbf{r})} &= \frac{\delta T_s[\rho_s]}{\delta \rho_s(\mathbf{r})} + \underbrace{\frac{\delta V_s[\rho_s]}{\delta \rho_s(\mathbf{r})}}_{v_s[\rho_s, \mathbf{r}]} = 0 \\ &= \frac{\delta T_s[\rho_s]}{\delta \rho_s(\mathbf{r})} + v_s[\rho_s, \mathbf{r}] = 0 . \end{aligned} \quad (1.24)$$

No esquema de KS, $v_s[\rho_s, \mathbf{r}]$ é um potencial arbitrário, escolhido de maneira pertinente a reproduzir o sistema interagente. Essa foi a grande sacada de Kohn e Sham, usar um sistema não interagente, de potencial arbitrário $v_s(\mathbf{r})$, e assim determinar a densidade eletrônica do estado fundamental do sistema interagente. De tal forma a garantir que tanto no sistema interagente como no sistema não interagente, a densidade eletrônica seja a mesma ($\rho_s(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})$). Comparando as Eq. 1.22 e Eq. 1.24, temos

$$v_s[\rho_s, \mathbf{r}] = v[\rho, \mathbf{r}] + v_H[\rho, \mathbf{r}] + v_{xc}[\rho, \mathbf{r}] . \quad (1.25)$$

Podemos reescrever a Eq. 1.25 de forma comumente representada como

$$V_{eff}^{KS}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) . \quad (1.26)$$

Na Eq. 1.26, V_{eff}^{KS} é o potencial efetivo de KS, o qual é a soma dos termos externo, Hartree e o termo de troca e correlação (XC⁶). Sendo o último termo aproximado e todos os outros

⁶ Abreviação do inglês: *Exchange-correlation*.

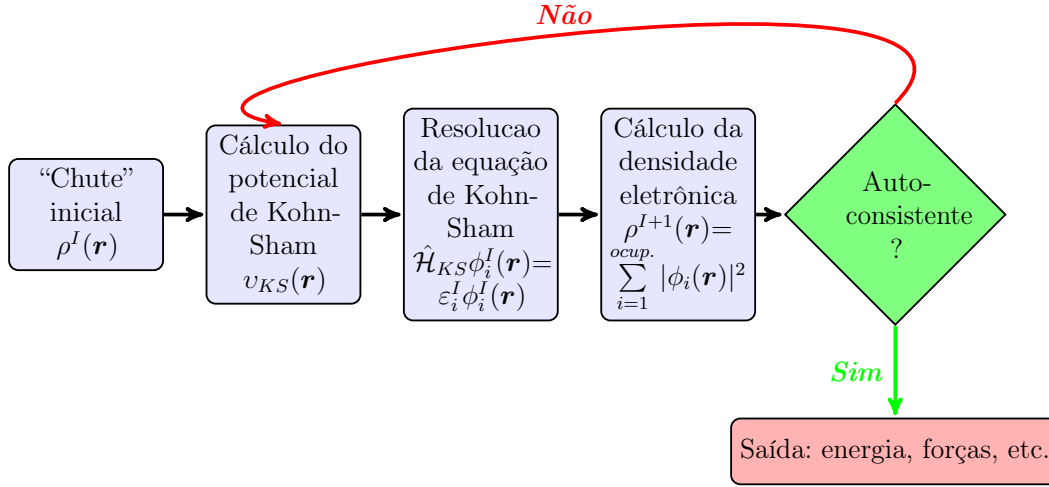


Figura 2 – Representação esquemática de resolução autoconsistente das equações de Kohn-Sham.

podendo ser obtidos com muita precisão.

Assim, o sistema de muitas partículas interagentes é substituído por um problema auxiliar de partículas independentes, onde os efeitos de muitos corpos estão incluídos no funcional de troca e correlação, V_{xc} . Temos assim um tipo de equação de Schrödinger para o sistema de KS com o correspondente Hamiltoniano, $\hat{\mathcal{H}}_{KS}$:

$$\underbrace{\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{eff}^{KS}(\mathbf{r}) \right]}_{\hat{\mathcal{H}}_{KS}} \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) . \quad (1.27)$$

Como segue, ε_i são os autovalores e os orbitais $\phi_i(\mathbf{r})$ são as soluções das equações de KS e designadas como os orbitais de KS. Para um dado sistema, portanto, os cálculos são realizados através desse Hamiltoniano auxiliar, $\hat{\mathcal{H}}_{KS}$, o qual depende somente de \mathbf{r} e não mais sobre o índice de elétrons. Sendo aplicado para a resolução do conjunto de equações simultâneas de KS.

A densidade eletrônica, $\rho(\mathbf{r})$, é escrita em termos dos orbitais de KS

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^{\text{ocupados}} |\phi_i(\mathbf{r})|^2 , \quad (1.28)$$

o somatório é sobre todos os estados ocupados. As Eq. 1.26 e Eq. 1.27 são as célebres equações de Kohn-Sham (KS). Através das equações de KS, o problema de muitos corpos foi transformado no problema de um único corpo que se move num potencial efetivo. O problema do tratamento de uma equação de N partículas interagentes dá lugar às N equações de uma partícula. As N equações de Kohn-Sham devem ser resolvidas iterativamente, ou seja, para resolver esse problema, assume-se uma densidade eletrônica inicial, a qual é

usada para construir o potencial de KS (potencial efetivo). Via Eq. 1.26, o problema de autovalores da equação de KS é então resolvido e os estados ocupados são usados para criar uma nova densidade eletrônica, a partir da Eq. 1.28. A partir daí, o processo continua até que a autoconsistência seja alcançada (o esquema é mostrado na Fig. 2), sendo possível, a partir de então, obter as propriedades desejadas do sistema. Uma perfeita aplicação da DFT passa a depender de aproximações suficientemente precisas para o funcional de troca e correlação, visto que todos os efeitos de muitos corpos foram transferidos ao funcional de troca e correlação. Na sequência, faremos uma breve revisão dos funcionais de troca e correlação mais utilizados na atualidade e também dos utilizados na abordagem da presente tese.

O funcional de troca e correlação

Como visto no esquema da Fig. 2 e na Eq. 1.26, para a obtenção do potencial de Kohn-Sham $V_{eff}^{KS}(\mathbf{r})$, é necessário uma escolha do funcional de troca e correlação V_{xc} , o qual é o termo aproximado. Contudo, a forma exata desse funcional é desconhecida. Assim, desde o nascimento da DFT foram utilizados alguns tipos de aproximação para o termo XC. Atualmente, uma grande variedade de funcionais de troca e correlação estão disponíveis na literatura e tem sido amplamente referenciados para a descrição de diferentes propriedades do estado fundamental de um sistema. Com tudo, existe uma infinidade de funcionais com diferentes níveis de complexidade. Uma maneira bastante útil de se classificar esses funcionais, de acordo com sua complexidade e tempo computacional, tem sido proposto por [Perdew e Schmidt](#), é conhecida como “escada de Jacó” (Fig. 3). Nela, as aproximações do funcional da densidade são atribuídas a vários degraus da “escada de Jacob”. O degrau mais baixo é a aproximação local de densidade de spin de KS, o segundo degrau é a aproximação de gradiente generalizada, e assim por diante. Os degraus mais altos são cada vez mais complexos. A complexidade e precisão aumentam até a escada de Jacob, contudo a simplicidade conceitual e facilidade computacional necessariamente diminuem. O custo computacional requerido não aumenta muito do primeiro ao terceiro degrau, mas aumenta consideravelmente em degraus mais elevadas, especialmente o quinto [[PERDEW et al., 2005](#)]. Os funcionais também podem ser classificados em não empírico (formulados apenas para satisfazer algumas regras físicas) e empíricos (feitos de acordo com os resultados conhecidos de propriedades atômicas ou moleculares). Nesta seção vamos discutir brevemente os primeiros degraus desta escada, que representam os mais comuns funcionais de troca e correlação usados na atualidade, muitos dos quais foram usados nesta tese.

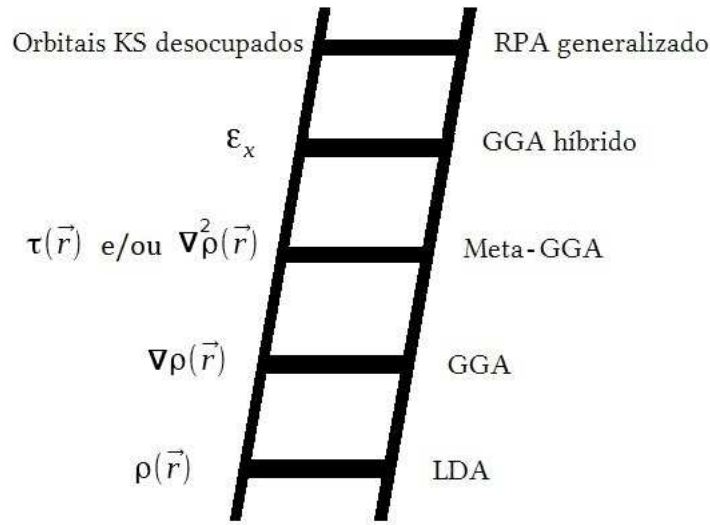


Figura 3 – “Escada de Jacob” do funcional de densidade para as aproximações do funcional da energia de troca e correlação.

Aproximação da Densidade Local - LDA

A Aproximação da Densidade Local (LDA⁷) é uma das aproximações mais simples conhecidas para o termo de troca e correlação. Esse método baseia-se na suposição de que um sistema real não homogêneo pode ser dividido em volumes infinitesimais, e em cada um desses volumes a energia é calculada considerando a densidade como sendo igual a de um gás de elétrons homogêneo. Nessa aproximação, ignora-se os aspectos não locais da dependência do potencial de troca e correlação V_{xc} . A energia de troca e correlação do sistema pode ser escrita como

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_{xc}(\mathbf{r}; [\rho(\tilde{\mathbf{r}})]) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} , \quad (1.29)$$

onde $\varepsilon_{xc}(\mathbf{r}; [\rho(\tilde{\mathbf{r}})])$ é a energia por elétron no ponto \mathbf{r} que depende apenas da densidade $\rho(\tilde{\mathbf{r}})$ (isto é, depende de ρ nos pontos $\tilde{\mathbf{r}}$, próximos a \mathbf{r}). Supondo que a densidade eletrônica varie lentamente, podemos escrever

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \approx \int \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho(\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \equiv E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] , \quad (1.30)$$

onde ε_{xc}^{hom} representa a energia de troca e correlação por partícula para um gás de elétrons com densidade de carga uniforme $\rho(\mathbf{r})$, podendo ser dividida nos termos de troca ε_x , e correlação ε_c ,

$$\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) = \varepsilon_x(\rho(\mathbf{r})) + \varepsilon_c(\rho(\mathbf{r})) . \quad (1.31)$$

O termo de troca pode ser calculado analiticamente, já o termo de correlação não pode ser determinado exatamente, embora a partir dos métodos quânticos de Monte Carlo

⁷ Sigla do inglês: *Local Density Approximation*. A LDA com polarização de spin é conhecida como *Local Spin Density Approximation* (LSDA).

[CEPERLEY; ALDER, 1980], foi calculado com grande precisão numérica para um gás de elétrons homogêneo e interagente.

A energia de troca por unidade de volume, pode ser representada por

$$\varepsilon_x^{hom}(\rho(\mathbf{r})) = -\frac{3e^2}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \rho(\mathbf{r})^{\frac{4}{3}}. \quad (1.32)$$

Somando em todo o espaço, a energia de troca total de um sistema homogêneo é dada por

$$E_x[\rho(\mathbf{r})] \approx E_x^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_x^{hom}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (1.33)$$

Esse potencial é aplicável com sucesso na descrição das propriedades de numerosos sistemas, contudo no caso de metais de transição, que possuem bandas 3d localizadas, ela é menos precisa.

Aproximação Generalizada do Gradiente da Densidade - GGA

Para os casos onde a densidade eletrônica varia no espaço de forma menos suave, ou seja, não pode ser considerada uniforme, inclui-se a dependência da primeira derivada espacial da densidade. Esta aproximação envolve o uso de funcionais que incluam a variação local da densidade. Estes funcionais são chamados de GGA's⁸, ou também de semilocais. Nestes, a energia de troca e correlação por elétron é substituída por uma função local da densidade eletrônica e do gradiente da densidade e tomam a forma geral

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (1.34)$$

Isso é desejável, porque a densidade eletrônica de um sistema real não é homogênea e varia espacialmente, diferentemente do que é feito na LDA. Desta maneira, tem-se uma descrição mais realística dos sistemas.

Estes funcionais “semilocais” demonstraram melhorias úteis sobre LDA em aplicações para os átomos, moléculas e sólidos. Em comparação com o LDA, os GGA's tendem a melhorar as energias totais [PERDEW et al., 1992]. Entretanto, diferente da LDA na qual a energia de troca e correlação $\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho]$ é unicamente definida, não existe uma função $E_{xc}^{GGA}[\rho]$ que defina GGA. O que existe, no entanto são inúmeras propostas de parametrizações, das quais uma das mais populares, a qual é utilizado na presente tese, é o funcional parametrizado por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE).

Na sequência, surge um importante funcional que tem sido aplicado em materiais semicondutores e isolantes, na qual apresenta melhor concordância com o *gap* experimental conhecido como TB-mBJ [TRAN; BLAHA, 2009]. Descrevemos abaixo, a forma funcional desses funcionais.

⁸ Do inglês: *Generalized Gradient Approximation*.

Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)

Os autores [Perdew, Burke e Ernzerhof \[1996\]](#), apresentaram uma construção simplificada para o funcional de troca e correlação na aproximação GGA, denominado GGA-PBE. Através da soma dada na Eq. 1.31, o termo de troca é representado por

$$E_x[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_x^{LDA} \rho(\mathbf{r}) F_x^{PBE}(s) d\mathbf{r} , \quad (1.35)$$

onde o termo $\varepsilon_x^{LDA}(\rho(\mathbf{r}))$ é a energia de troca por partícula. O fator de intensificação, $F_x(s)$, é apresentado por

$$F_x^{PBE}(s) = 1 + k - \frac{k}{1 + \frac{\mu s^2}{k}} , \quad (1.36)$$

o qual, multiplicado ao termo da energia de troca, $\varepsilon_x^{LDA}(\rho(\mathbf{r}))$, descreve a contribuição da energia de troca, em um sistema não uniforme, em relação à posição. O termo $F_x(s)$ é dependente da densidade de gradiente s , dado por

$$s(\mathbf{r}) = \frac{\nabla \rho(\mathbf{r})}{2K_F \rho(\mathbf{r})} . \quad (1.37)$$

Na Eq. 1.36, a parametrização é dada por: $\mu = 0.21951$ e $k = 0.804$. Enquanto que na Eq. 1.37, $K_F(\mathbf{r}) = [3\pi^2 \rho(\mathbf{r})]^{1/3}$, é o vetor de onda de Fermi.

Novamente, através da Eq. 1.31, o funcional de correlação de troca, é escrito na proposta PBE [[PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996](#)]

$$E_c^{PBE}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) [\varepsilon_c^{hom}(r_s, \zeta) + H_c^{PBE}(r_s, \zeta, t)] d\mathbf{r} , \quad (1.38)$$

onde r_s é definido como o raio de Seitz, dado como $r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{1/3}$, a polarização de spin relativa é $\zeta = \frac{\rho \uparrow(\mathbf{r}) - \rho \downarrow(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})}$, o gradiente de densidade $t = \frac{\nabla \rho}{2gk_s \rho}$ com $g = [(1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3}]/2$, representando o fator de escala de spin.

Meta-GGA's

Enquanto os GGA's tem a forma

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} , \quad (1.39)$$

os meta-GGA's assumem a forma geral

$$E_{xc}^{MGGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{MGGA}(\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r}), \tau(\mathbf{r})) d\mathbf{r} . \quad (1.40)$$

O terceiro degrau da “escada de Jacó” (Fig. 3) apresenta o meta-GGA [PERDEW et al., 1999], na qual os termos do GGA são incorporados e além disso, apresenta uma dependência da energia cinética $\tau(\mathbf{r})$, como segue:

$$\tau(\mathbf{r}) = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1} |\nabla \phi_i(\mathbf{r})|^2 ,$$

com $\phi_i(\mathbf{r})$ representando os orbitais de KS, resultando assim, em um funcional do tipo [VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2004]

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r}), \tau(\mathbf{r})] .$$

Potencial de troca modificado de Becke e Johnson (TB-mBJ)

De acordo com a Subseção 1.2, o potencial XC é obtido como uma derivada funcional do funcional energia E_{xc} em função da densidade eletrônica $\rho(v_{xc} = \delta E_{xc}/\delta \rho)$. O método de KS da teoria do funcional da densidade (DFT), é de fato um método teórico confiável para lidar com as propriedades do estado fundamental. A DFT, ajuda a interpretar os dados experimentais e ainda prevê uma variedade de propriedades do estado fundamental. No entanto, um dos principais pontos fracos da DFT é a previsão das propriedades do estado excitado. Por exemplo, o *band gap* de semicondutores e isolantes é, na maioria das vezes, severamente subestimado [KOLLER; TRAN; BLAHA, 2011]. O *band gap*, é definido como a diferença de energia entre o mínimo da banda de condução (CBM) e o máximo da banda de valência (VBM). Na verdade, o *band gap* de KS, difere do experimental pelo negligenciamento da descontinuidade da derivada Δ_{XC} [PERDEW et al., 1982; SHAM; SCHLÜTER, 1983].

Recentemente, Tran, Blaha e Schwarz [2007] testaram um potencial de troca proposta por Becke e Johnson, mostrando que este potencial, apesar de melhorar o *band gap* comparado com os potenciais LDA e PBE, ainda não reproduz de maneira verdadeira os valores de *band gap* experimentais. Possibilitando a tentativa de melhorias nesse potencial. Assim, uma nova melhoria foi conseguida por uma versão modificada (TB-mBJ) [TRAN; BLAHA, 2009] do potencial de troca BJ:

$$v_{x,\sigma}^{TB-mBJ}(\mathbf{r}) = cv_{x,\sigma}^{BR}(\mathbf{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{\tau_{\sigma}(\mathbf{r})}{\rho_{\sigma}(\mathbf{r})}} , \quad (1.41)$$

onde $\rho_{\sigma} = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}|^2$ é a densidade eletrônica, $\tau_{\sigma} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \nabla \psi_{i,\sigma}^* \cdot \nabla \psi_{i,\sigma}$ é a densidade de energia cinética e $v_{x,\sigma}^{BR}$, o potencial de Becke e Roussel (BR) [BECKE; ROUSSEL, 1989], dado por

$$v_{x,\sigma}^{BR}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{b_{\sigma}(\mathbf{r})} \left(1 - e^{-x_{\sigma}(\mathbf{r})} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(\mathbf{r}) e^{-x_{\sigma}(\mathbf{r})} \right) . \quad (1.42)$$

Na Eq. 1.42, x_σ é determinado a partir de uma equação não linear envolvendo ρ_σ , $\nabla\rho_\sigma$ e $\nabla^2\rho_\sigma$. Em seguida, b_σ é calculado com $b_\sigma = [x_\alpha^3 e^{-x_\sigma}/(8\pi\rho_\sigma)]^{\frac{1}{3}}$. O valor do parâmetro c , da Eq. 1.41 é

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla\rho_\sigma(r')|}{\rho_\sigma(r')} d^3r' \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (1.43)$$

em que, V_{cell} representa o volume da célula unitária, α e β são dois parâmetros livres, os quais $\alpha = -0.012$ (adimensional) e $\beta = 1.023 \text{ bohr}^{\frac{1}{2}}$, são montados de acordo com resultados experimentais [TRAN; BLAHA, 2009]. De acordo com a Eq. 1.41, para $c = 1$, o potencial BJ [BECKE; JOHNSON, 2006], é reconstituído. Um ponto importante sobre o potencial TB-mBJ, é que não há uma correspondente energia XC. Isto significa que cálculos com o potencial TB-mBJ, nunca podem ser autoconsistentes no que diz respeito à energia total, que por sua vez, significa que não é possível calcular as forças Hellmann-Feynman (tais como, relaxamento iônico, etc). Estes cálculos visam unicamente uma descrição das propriedades eletrônicas, principalmente, valores de *band gap*.

Problemas com a densidade de cargas na superfície pode levar a divergência no potencial de correlação e troca, por esse motivo não foi utilizado o potencial de troca TB-mBJ nos cálculos dos nanofios de ZnO e da monocamada Al_2C .

1.3 Integrais na primeira zona de Brillouin

Existem infinitas maneiras de escolher células unitárias para uma determinada rede de Bravais; com uma única restrição, na qual cada célula unitária deve conter apenas um ponto da rede. No entanto, há um caso em que todos os pontos dentro da célula unitária estão mais próximos ao seu próprio ponto da rede do que qualquer uma de suas translações ao longo da rede. Para uma rede de Bravais, no espaço direto, esta célula unitária especial é chamada de célula de *Wigner-Seitz* (WS). Devido à correspondência mútua entre qualquer rede de Bravais e sua rede recíproca, há também uma célula no espaço recíproco ao qual corresponde a célula de WS do espaço direto. Esta é chamada de primeira zona de Brillouin (BZ). Para determinar a densidade eletrônica em um sistema periódico, partimos da Eq. 1.28, na qual a integração ao longo de toda a IBZ é geralmente necessária. Em princípio, esta tarefa depende de um cálculo das funções de onda e energias correspondentes a um grande número de pontos dentro da primeira zona de Brillouin. A fim de minimizar o esforço computacional, é considerada a simetria do cristal e através de um pequeno número de pontos “bem escolhidos” conhecidos como pontos de alta simetria da IBZ.

Em nossos cálculos, utilizamos uma grade uniforme dos pontos k , propostos por Monkhorst e Pack. Pontos k são um conjunto de pontos que define a integração na zona de Brillouin (em nossos cálculos, utilizamos a zona de Brillouin da estrutura wurtzita

hexagonal, Fig. 4). Esta técnica integra exatamente os primeiros termos de Fourier na expansão de todas as funções com a periodicidade da rede cristalina. No espaço real, este procedimento corresponde a uma interpolação periódica, de simetria da rede cristalina, para a função de interesse entre pontos escolhidos na BZ.

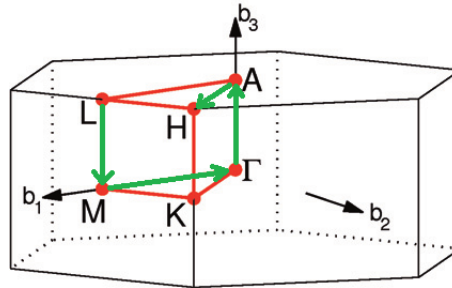


Figura 4 – Primeira zona de Brillouin da rede hexagonal, estrutura wurtzita, com destaque os pontos de alta simetria utilizados nesta tese: $L - M - \Gamma - A - H$.

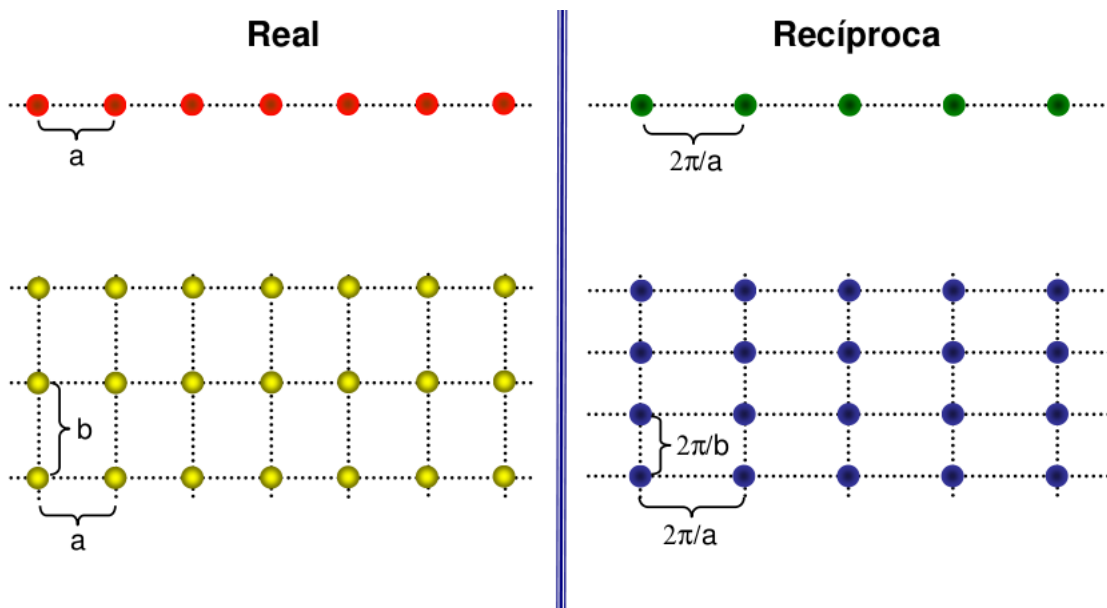


Figura 5 – (esquerda) Rede de Bravais e (direita) rede do espaço recíproco da rede quadrada em uma e duas dimensões. Na rede recíproca a maior distância entre os pontos da rede equivale a menor distância entre átomos ou moléculas da rede real. Figura obtida na Ref. [ALS-NIELSEN, 2001].

A zona de Brillouin irreduzível (IBZ) compreende os pontos no espaço da rede recíproca mais próximos da origem (ou seja, ao ponto Γ) do que qualquer outro ponto da rede recíproca [IHN, 2010]. Como exemplo apresentamos a IBZ⁹ da estrutura do ZnO (wurtzita), Fig. 4 na Seção 1.4. Nos materiais ditos isolantes, as bandas preenchidas podem ser integradas usando apenas alguns pontos “bem escolhidos” conhecidos como “pontos especiais”.

⁹ Termo do inglês: *first irreducible Brillouin zone*.

Pontos especiais

Nos materiais isolantes, toda soma na zona de Brillouin, deve ter a forma

$$\bar{f}_n = \frac{1}{N_k} \sum_{\mathbf{k}} f_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{\Omega_{ZB}} \int_{ZB} f_n(\mathbf{k}) d\mathbf{k} .$$

Sendo a soma feita sobre as bandas preenchidas na primeira Zona de Brillouin. Desde que o integrando $f_n(\mathbf{k})$ seja uma função das autofunções $\psi_{n\mathbf{k}}$ e seus autovalores $\varepsilon_{n\mathbf{k}}$, será uma função periódica de \mathbf{k} , podendo assim ser expandida em uma série de fourier

$$\bar{f}_n = \sum_{\mathbf{T}} f_n(\mathbf{T}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}} ,$$

aqui \mathbf{T} é definido como vetor translação do cristal.

1.4 Teorema de Bloch e energia de corte

Ao conjunto de pontos \mathbf{R} , associamos uma onda plana, $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$. O conjunto de todos os vetores de onda \mathbf{k} para os quais as ondas planas terão a mesma periodicidade de uma dada rede de Bravais é conhecido como *rede recíproca* dessa rede de Bravais. Analiticamente, \mathbf{k} pertence à rede recíproca de uma rede de Bravais de pontos \mathbf{R} , se a relação

$$\begin{aligned} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R})} &= e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \\ e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \cdot e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} &= e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \\ e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} &= 1 \\ \mathbf{k} \cdot \mathbf{R} &= 2\pi n , \end{aligned} \tag{1.44}$$

for verdadeira para qualquer \mathbf{r} , e para todos os \mathbf{R} na rede de Bravais, (sendo n inteiro).

Analisando um arranjo cristalino de átomos Fig. 6, onde os íons da rede ocupam posições regulares, implicando numa periodicidade espacial do potencial, onde o teorema de Bloch [KITTEL, 1995] afirma que a autofunção $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ da equação de onda pode ser escrita como um produto de uma autofunção $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, que tem a periodicidade de uma rede de Bravais, e uma onda plana $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$, com vetor \mathbf{k} pertencente a primeira zona de Brillouin, cujo potencial é periódico.

O teorema de Bloch afirma que a solução da equação de Schrödinger para um potencial periódico $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R})$, deve ser periódica, sendo expressa da seguinte maneira:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} , \tag{1.45}$$

onde $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, é uma função periódica, possuindo a mesma periodicidade que o potencial $V(\mathbf{r})$, com

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) . \tag{1.46}$$

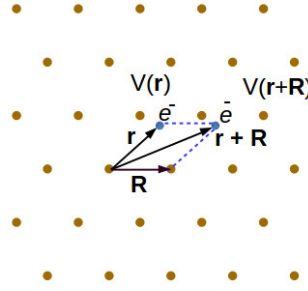


Figura 6 – Representação de uma rede hexagonal 2D com elétrons representados por círculos azuis, em que \mathbf{r} é a distância de um sítio da rede até o elétron e \mathbf{R} é a distância entre dois sítios da rede.

A função de onda (Eq. 1.45) agora, pode ser escrita com um novo fator de fase

$$\begin{aligned}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) &= u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r} + \mathbf{R})} \\ &= \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}.\end{aligned}\quad (1.47)$$

A Eq. 1.47 é a expressão matemática do *Teorema de Bloch*, o qual afirma que:

Para cada autoestado $\psi(\mathbf{r})$ do Hamiltoniano de um elétron $\hat{\mathcal{H}}$, há um vetor de onda \mathbf{k} , de modo que $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ é válida para todo \mathbf{R} pertencente a rede.

Desta maneira, as duas Eq. 1.45 e Eq. 1.47 são equivalentes, sendo permitido que todas as entidades relevantes, tais como funções de onda ou orbitais de KS, potenciais, densidade eletrônica, energias, entre outras, possam ser expressas em formas periódicas no espaço real. Com isso, através da periodicidade dos sólidos, o teorema de Bloch garante que um pequeno pedaço de sólido, ao invés de um sólido todo, é suficiente para se ter uma “corrida” confiável em DFT [LEE, 2011].

Como $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ tem a periodicidade do cristal, pode-se tomar a sua transformada de *Fourier* discreta

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}}(\mathbf{G})e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}.\quad (1.48)$$

Substituindo a Eq. 1.48 na Eq. 1.45, escrevemos

$$\begin{aligned}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \\ &= \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}}(\mathbf{G})e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \cdot e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \\ &= \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \cdot e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}.\end{aligned}\quad (1.49)$$

As funções de onda eletrônicas em cada ponto \mathbf{k} , são agora expressas em termos de um conjunto ondas planas de base discreta.

É conhecido que existe um infinito número de estados eletrônicos que se estende por todo o sólido. No entanto, a expressão de Bloch juntamente com o teorema de Fourier, transformam este problema infinito para cálculos confinados dentro da IBZ. O número de ondas planas pode ser restringido pela colocação de um limite superior para a energia cinética das ondas planas. Este limite é chamado de energia de corte, E_{cut} , e somente ondas planas que satisfazem a condição

$$\frac{|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2}{2} < E_{cut} , \quad (1.50)$$

são consideradas no cálculo. Com isso, através de um vetor de onda $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}$ é definida a energia de corte E_{cut} :

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 . \quad (1.51)$$

A energia de corte é o ponto limite para o cálculo das funções de onda, sem ela, o cálculo seria realizado para infinitas funções de onda, acarretando um custo computacional infinito. A energia de corte controla de maneira sistemática a precisão dos cálculos, sendo tipicamente da ordem de 15 a 36 Ry¹⁰.

1.5 Elétrons de *core*, elétrons de valência e pseudopotenciais

Ao analisar os átomos de um sólido cristalino, pode-se distinguir duas regiões:

Elétrons de valência são os elétrons pertencentes as camadas mais externas dos átomos, e de mais alta energia, responsáveis, na maioria das vezes, pelas ligações químicas. Quase todas as propriedades dos sólidos, incluindo desde características estruturais, químicas e ópticas, são atribuídas aos elétrons de valência.

Elétrons de *core* são os elétrons pertencentes as camadas mais internas dos átomos, correspondentes às primeiras camadas completamente cheias, sendo fortemente ligados ao núcleo. Os elétrons de *core* são pouco afetados por ligações químicas.

Na região próxima ao núcleo, as funções de onda sofrem rápidas oscilações espaciais devido à energia potencial de atração nuclear. Entretanto, nas regiões entre os átomos (regiões intersticiais), a energia potencial de atração nuclear é pequena, resultando assim em pequenas variações espaciais na função de onda. Com isso, para descrever este ambiente de maneira plausível, faz-se necessário um número grande de conjunto de combinações lineares de orbitais atômicos. Torna-se necessário o uso de algum método para tratar esse tipo de região.

¹⁰ 1 Ry = 0.5 Hartree = 13.60569172 eV.

O método do pseudopotencial (PP) visa simplificar cálculos de estrutura eletrônica, e com isso, reduzir o tempo de cálculo computacional. Na aproximação do PP, os elétrons

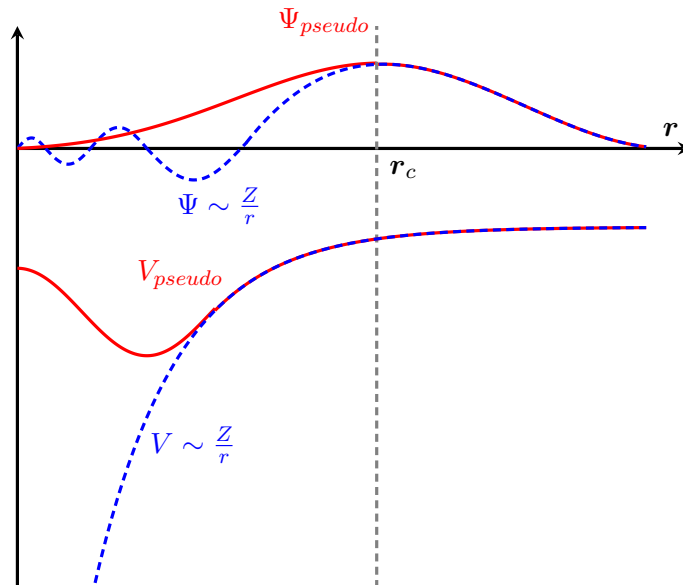


Figura 7 – Ilustração esquemática do potencial de todos os elétrons (linha pontilhada) e pseudo elétrons (linha contínua) e funções de onda correspondentes, nas proximidades do núcleo. O raio de corte para o qual o potencial e a autofunção não são afetados é r_c .

do núcleo são removidos e o forte potencial iônico é substituído por um pseudo potencial mais fraco (V_{pseudo}), o qual atua sobre um conjunto de pseudo funções de onda (Ψ_{pseudo}), um esquema simplificado pode ser visto na Fig. 7. Neste método, a pseudofunção de onda é suavizada nas proximidades do núcleo (dentro de um raio r_c , designado como raio de corte), onde a função de onda deveria oscilar rapidamente. Neste caso, somente os elétrons de valência, são tratados de forma explícita utilizando as ondas planas para descrição do seu comportamento eletrônico, enquanto os elétrons do núcleo são “congelados” e considerados rígidos, juntamente com os núcleos (esquema apresentado na Fig. 8). Na região de *core*, a

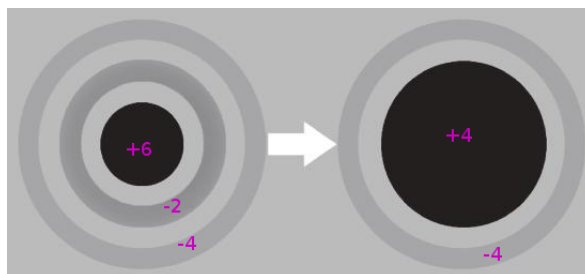


Figura 8 – Sistema atômico do carbono mostrando os elétrons de *core* congelados e os elétrons de valência, para a construção de um pseudopotencial. Figura adaptada da Ref. [LEE, 2011].

pseudofunção de onda é construída de tal modo que todos os nós são removidos, mas a norma é conservada. Além disso, uma vez que os nós dos estados principais são retirados, o

número de funções de ondas planas necessário para descrever esta função de onda na região do núcleo é muito menor. Descrevendo assim, a interação elétron-íon por um potencial iônico efetivo atuando nos elétrons de valência. Esse procedimento elimina a necessidade de um tratamento específico para elétrons das camadas mais internas.

Pseudopotenciais modernos são chamados de *pseudopotenciais de norma conservada*, e são construídos, devendo satisfazer as seguintes condições:

- Pseudofunções de onda de valência geradas usando-se o pseudopotencial não devem conter nodos. Isso devido ao fato que oscilações associadas aos nodos são indesejáveis;
- A função de onda radial de todos os elétrons deve ser igual à pseudofunção de onda radial normalizada com momento angular l e normalizada acima de um raio de corte r_c escolhido;
- Os autovalores de todos os elétrons de valência e do pseudopotencial devem ser iguais.

A partir desta simplificação, as equações de KS (Eq. 1.27 e Eq. 1.28) podem ser reescritas com o PP (substituindo o potencial efetivo por V_{pseudo}) e pseudo funções de onda, o que leva a uma diferente densidade de carga

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{pseudo}(\mathbf{r}) \right] \Psi_{pseudo}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Psi_{pseudo}(\mathbf{r}) . \quad (1.52)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\Psi_{pseudo}(\mathbf{r})|^2 . \quad (1.53)$$

1.6 O método PAW

No método PAW¹¹ a estratégia é a divisão da função de onda em partes, sendo uma expansão de ondas parciais dentro de uma esfera centrada nos átomos e outra em funções envelopes fora dessa esfera. Com isso, a função envelope é expandida em ondas planas ou algum outro conjunto de bases conveniente [BLÖCHL, 1994].

Este método consiste em transformar a função de onda $|\Psi\rangle$ relativa a todos os elétrons em uma função de onda suave e numérica e convenientemente chamada de função de onda auxiliar $|\tilde{\Psi}\rangle$. Para transformar a função de onda real em uma função de onda auxiliar consideramos o operador \mathcal{T} , que irá transformar a função de onda real em uma função de onda computacionalmente adequada, de acordo com

$$|\Psi_u\rangle = \mathcal{T}|\tilde{\Psi}_u\rangle . \quad (1.54)$$

¹¹ Do inglês: *Projector Augmented Wave*.

Aqui, o índice u contém as informações referentes às funções de onda, tais como os pontos k , índices de banda, entre outros. Através desta transformação é possível recuperar as oscilações da função real $|\Psi\rangle$ nas regiões próximas ao núcleo atômico. As regiões que apresentam essas oscilações estão inseridas em um conjunto de esferas de raio r_c , centradas em cada átomo. Com isso, é possível expandir estas funções de onda auxiliares em uma base de ondas planas e avaliar todas as propriedades físicas após reconstruir as funções de onda originais $|\Psi\rangle$. Substituindo a Eq. 1.54 na equação de Schrödinger

$$\mathcal{T}\hat{H}\mathcal{T}^*|\tilde{\Psi}_u\rangle = \varepsilon_u\mathcal{T}\mathcal{T}^*|\tilde{\Psi}_u\rangle . \quad (1.55)$$

Detalhes computacionais - O código Computacional VASP

Todos os cálculos desenvolvidos nesta tese, foram realizados dentro do formalismo da DFT, utilizando a técnica de ondas planas, implementado no código computacional VASP¹² [KRESSE; FURTHMÜLLER, 1996]. O VASP é um código que realiza cálculos de estrutura eletrônica e dinâmica molecular baseados na teoria do funcional da densidade (DFT), onde a resolução das equações de Kohn-Sham é feita no espaço recíproco, tomando uma base de ondas planas (no caso, o método PAW [BLÖCHL, 1994; KRESSE; JOUBERT, 1999]). Os núcleos são tratados classicamente, através da aproximação de Born-Oppenheimer. As integrais no espaço recíproco são calculadas segundo o esquema proposto por Monkhorst e Pack, para calcular as energias do estado fundamental para um determinado sistema molecular ou cristalino. Os testes e os critérios de convergência são tratados no Ap. B.

¹² Do inglês: *Vienna Ab-initio Simulation Package*.

1.7 Otimização da estrutura cristalina nos cálculos

As posições dos átomos em sua célula unitária podem influenciar nas propriedades microscópicas do material cristalino, ou ainda levar a resultados irreais. Assim é de fundamental importância o cálculo das posições dos átomos e os parâmetros de rede correspondentes ao mínimo de energia. Sendo necessário a realização da otimização¹³ das posições atômicas dentro da célula unitária.

A energia total do sistema eletrônico, calculada através do esquema apresentado na secção 1.2 (Fig. 2), é função implícita das posições nucleares $\{\vec{R}_I\}$:

$$E_{total}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M) . \quad (1.56)$$

Ocorrendo a convergência¹⁴, e atingido um mínimo de energia para uma dada configuração iônica, as forças exercidas sobre os íons podem ser calculadas. O método Hellmann-Feynman ou “direto” é baseado no cálculo de forças, em vez da energia total. A essência do presente método baseia-se na avaliação das forças sobre os núcleos numa descrição quantum-mecânica do sistema, o que é feito com o uso do teorema Hellmann-Feynman [FEYNMAN, 1939; (EDS.), 2015]. Sendo assim, a partir do Hamiltoniano referente ao núcleo dado na Eq. 1.3:

$$\hat{\mathcal{H}} = \underbrace{-\sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^M \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}}_{V_{e-n}} + \frac{1}{2} \underbrace{\sum_{I,J=1, I \neq J}^M \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}}_{V_{n-n}} . \quad (1.57)$$

A força no núcleo I em \mathbf{R}_I pode ser calculada como

$$\mathbf{F}_I = -\frac{\partial E_{total}}{\partial \mathbf{R}_I} = -\langle \psi | \frac{\partial \hat{\mathcal{H}}}{\partial \mathbf{R}_I} | \psi \rangle . \quad (1.58)$$

Feynman mostrou ser esta a força eletrostática no núcleo deslocado:

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_I &= -\int \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial V_{ext}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} d\mathbf{r} - \frac{\partial V_{n-n}}{\partial \mathbf{R}_I} \\ &= -\int \rho(\mathbf{r}) \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|^3} Z_I e d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \sum_{J \neq I} \frac{(\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J)}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|^3} Z_I Z_J e^2 . \end{aligned} \quad (1.59)$$

Este teorema demonstra ser muito útil, pois fornece uma expressão para a força sobre o núcleo a partir da densidade de elétrons $\rho(\mathbf{r})$.

¹³ A otimização é uma técnica que visa encontrar um conjunto de coordenadas que minimize a energia potencial do sistema de interesse.

¹⁴ Critério pré estabelecido pelo usuário no cálculo iterativo, ou de parada para finalizar um cálculo. Com a redução da tolerância no critério de convergência os erros nos cálculos podem diminuir, no entanto acarretando um aumento no custo computacional.

1.8 Estrutura de bandas e densidade de estados

À medida que os átomos são aproximados para formar um sólido, os seus orbitais mais externos começam a sobrepor-se uns com os outros. Esses orbitais sobrepostos interagem fortemente de tal maneira que há formação de bandas de energia (Fig. 9).

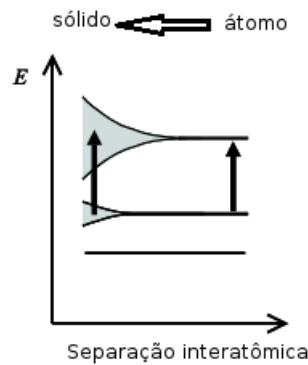


Figura 9 – Diagrama esquemático da formação de bandas eletrônicas em um sólido a partir da aglomeração de átomos livres.

Na estrutura de bandas, é bem caracterizada duas bandas, a banda de valência e a banda de condução. A estrutura de bandas de um sólido é de fundamental importância no estudo e na determinação das características de um material. É através da análise da estrutura de bandas que se pode determinar se um material é classificado como isolante, semicondutor ou metal. Assim, se existir uma grande região proibida entre a banda de valência e a banda de condução, conhecida como *gap*, o material é isolante. Neste tipo de material, elétrons não podem ser excitados para a banda de condução, em outras palavras, não existe elétrons livres. Se o *gap* for mais estreito, de tal maneira que elétrons possam ser excitados e sair da banda de valência para a banda de condução, temos o que é conhecido como material semicondutor. Já no caso em que não exista *gap* de energia, entre as bandas de valência e condução, no material existe elétrons livres, e o material é conhecido como condutor (esquema apresentando na Fig. 10). O *gap* de energia entre as bandas é conhecido como *band gap* (E_g), para os semicondutores o valor de E_g é a quantidade mínima de energia para um elétron deixar a banda de valência e ser “promovido” à banda de condução. A estrutura de bandas de um sólido descreve as formações de bandas de energia ao longo de linhas de alta simetria da primeira zona de Brillouin, IBZ. A estrutura eletrônica de um sólido, pode ser caracterizada ainda, pela densidade de estados (DOS¹⁵). A DOS fornece a distribuição dos estados eletrônicos, no espaço recíproco, dentro de uma dada faixa de energia.

Para simplificar o entendimento, podemos considerar a análise para um elétron

¹⁵ Do inglês, *density of states*.

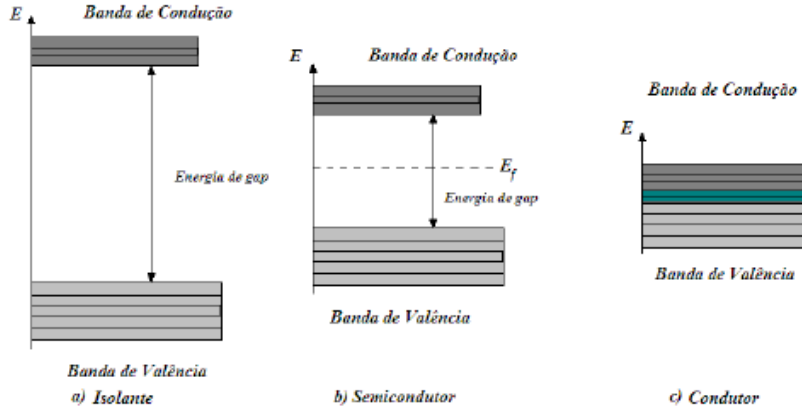


Figura 10 – Diagrama esquemático apresentando a diferença entre os materiais: isolantes, semicondutores e condutores, onde E_F denota a energia de Fermi.

livre em uma dimensão, assim escrevemos sua relação de energia

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2, \quad (1.60)$$

o número de estados, $n(E)$, é

$$n(E) = \frac{V}{3\pi^2} K_F^3 = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (1.61)$$

A DOS para um elétron livre é então

$$g(E) = \frac{dn}{dE} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}}. \quad (1.62)$$

Para um sólido cristalino, a função de densidade de estados

$$g(E) = \frac{2}{V_{ZB}} \sum_n \int \delta(E - E_{n\mathbf{k}}) d\mathbf{k}, \quad (1.63)$$

onde n enumera a banda de energia, V_{ZB} é o volume da primeira zona de Brillouin e a integral aproxima a soma sobre todos os vetores \mathbf{k} na zona de Brillouin. O fator 2 leva em conta a degenerescência de estados eletrônicos devido ao spin e δ é a função delta de Dirac. O código VASP calcula a densidade de estados total (TDOS) e parcial (PDOS) através do método do tetraedro [BLOCHL; JEPSEN; ANDERSEN, 1994]. Nesse método, a zona de Brillouin é dividida em tetraedros sendo que os pontos \mathbf{k} escolhidos estão nos vértices, e os valores de $E_{\mathbf{k}}$ são interpolados no interior dos tetraedros a partir dos seus valores exatos nos vértices. A densidade parcial de estados (PDOS) é um “refinamento” da DOS, na qual as contribuições dos átomos individuais ou orbitais do sistema, são separadas ou projetadas. Conhecendo a densidade de estados de um sólido é possível investigar muitas propriedades, tais como suas propriedades ópticas.

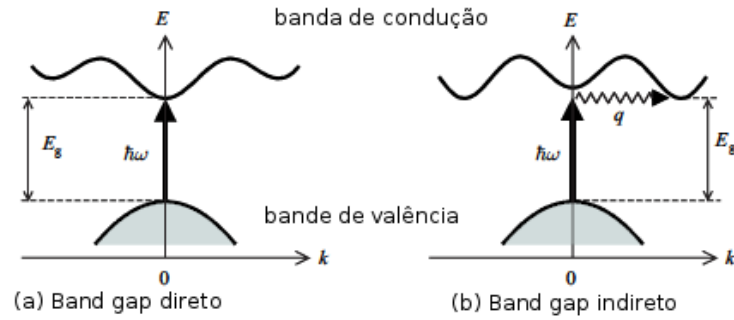


Figura 11 – (a) Diagrama esquemático apresentando o processo de transição direta e (b) indireta nos semicondutores. A seta vertical, representa a absorção de um fóton, enquanto a horizontal representa a absorção ou a emissão de um fônon. Figura adaptada da Ref. [FOX, 2001].

Gap direto e gap indireto

Na Fig. 11 apresentamos um esquema simplificado de transições interbandas, na qual fica evidenciado no processo, o *gap* direto e também o *gap* indireto. Quando o máximo da banda de valência (VBM) corresponde ao mesmo vetor de onda do estado do mínimo da banda de condução (CBM) (Fig. 11(a)), para que um elétron seja promovido da banda de valência para a banda de condução, basta ele receber um quantum de energia igual ou maior a E_g , sem a necessidade de mudança de seu vetor de onda associado ao momento do elétron. Processos de transições de elétrons dessa maneira são mais prováveis de ocorrer, pois necessitam apenas de troca de energia igual a E_g , sem a troca de momento. Materiais com essas características são foco de estudo devido as suas aplicabilidades em dispositivos optoeletrônicos. No caso de semicondutores de *gap* indireto Fig. 11(b), o VBM não coincide com o CBM. Neste caso a transição de um elétron entre o VBM e o CBM requer além da energia de E_g , uma troca de momento do elétron. Sendo assim, para que o elétron troque de momento, ele deve interagir com uma partícula da rede, como exemplo um fônon (vibração de átomos na rede).

1.9 Propriedades ópticas

As propriedades ópticas do ZnO, bem como o seu índice de refração foram extensivamente estudados há várias décadas. O interesse renovado nas propriedades ópticas do ZnO é atribuído às suas perspectivas em aplicações optoeletrônicas devido ao seu largo *gap* de energia à temperatura ambiente 3,37 eV com grande energia excitônica de 60 meV, a qual é bem maior em relação ao GaN (25 meV). Como consequência, ZnO é reconhecido como um material fotônico promissor na região do UV.

O fator mais importante para os cálculos das propriedades ópticas é a função

dielétrica. A função dielétrica está intimamente ligada a resposta do sistema eletrônico em relação à perturbação eletromagnética dependente do tempo (luz, por exemplo), cuja função resposta é denominada função dielétrica

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) , \quad (1.64)$$

onde $\varepsilon_1(\omega)$ e $\varepsilon_2(\omega)$, são as componentes real e imaginária, respectivamente.

A parte imaginária dessa função é diretamente proporcional a absorção óptica do material. Para cálculos da função dielétrica $\varepsilon(\omega)$, os autovalores da energia e funções de onda eletrônica são necessários. A parte imaginária da função dielétrica $\varepsilon_2^{ij}(\omega)$ é calculada usando a expressão dada na Ref. [DELIN et al., 1998]

$$\varepsilon_2^{ij}(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega m^2 \omega^2} \sum_{nn'} \langle \mathbf{k}n | p_i | \mathbf{k}n' \rangle \langle \mathbf{k}n' | p_j | \mathbf{k}n \rangle f_{\mathbf{k}n} (1 - f_{\mathbf{k}n'}) \delta(E_{\mathbf{k}n'} - E_{\mathbf{k}n} - \hbar\omega). \quad (1.65)$$

Na Eq. 1.65, e e m , representam carga e massa do elétron, ω a radiação eletromagnética atingindo o cristal, Ω o volume da célula unitária, p representa o operador momento, a função de onda do cristal é representada por $|\mathbf{k}n\rangle$ com momento \mathbf{k} e correspondente autovalor $E_{\mathbf{k}n}$. A função de distribuição de Fermi, é simbolizada por $f_{\mathbf{k}n}$, garante a contagem de transição dos estados ocupados para os desocupados e o termo $\delta(E_{\mathbf{k}n'} - E_{\mathbf{k}n} - \hbar\omega)$, representa a condição para conservação de energia total.

Uma vez conhecido o componente da parte imaginária da função dielétrica ε_2 , podemos obter a correspondente componente da parte real da função dielétrica, através da relação

$$\varepsilon_1^{ij} = \delta_{ij} + \frac{2}{\pi} \wp \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2^{ij}(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' . \quad (1.66)$$

As integrais em Eq. 1.66, são as integrais de *Cauchy*, em que o termo \wp denota o seu valor principal. Essas equações são conhecidas como relações de *Kramers-Kronig*, que conectam a parte real de uma função complexa analítica a uma integral contendo a parte imaginária da função e vice-versa. Sendo conhecidas ambas, a parte imaginária e a parte real do tensor dielétrico, é possível calcular importantes propriedades ópticas. Nesta tese, nós calculamos a refletividade $R(\omega)$, o coeficiente de absorção $\alpha(\omega)$ e o índice de refração $n(\omega)$. A refletividade representa a fração da luz incidente que é refletida na interface do material.

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 . \quad (1.67)$$

O coeficiente de absorção descreve a parcela de energia absorvida da radiação incidente ao penetrar o cristal.

$$\alpha(\omega) = \omega \sqrt{2\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - 2\varepsilon_1(\omega)} . \quad (1.68)$$

O índice de refração determina a interação entre a luz e o material numa interface descontínua

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega)}{2}}. \quad (1.69)$$

A partir de agora, para o cálculo da função dielétrica, nos baseamos nos resultados das estruturas de bandas, em que ε_2 é automaticamente obtida a partir da estrutura eletrônica.

1.10 Função trabalho e energia de adsorção para a monocamada

A função trabalho é definida como o mínimo de energia requerida para remover um elétron do interior de um sólido. Para os cálculos de estrutura eletrônica isto traduz-se em considerar a diferença de energia entre o nível de Fermi e o nível de vácuo. Expressamos a função trabalho W , da seguinte maneira

$$W = V_{vac} - E_F. \quad (1.70)$$

Sendo E_F , a energia de Fermi, e V_{vac} o potencial de vácuo. É importante destacar que o nível de Fermi de um semicondutor está em um nível mais alto de energia que o nível de Fermi de um metal (Fig. 10), desta forma a função trabalho de um metal é maior que a função trabalho de um semicondutor.

Nossos resultados calculados para a função trabalho W , da monocamada Al_2C , funcionalizada com átomos de N, P, S e B, são apresentados na Sec. 5.2.3.

Adsorção

A adsorção é um fenômeno que acontece na superfície de um material, na qual as partículas (átomos, íons ou moléculas) se ligam através de interações eletrônicas, ligações fortes ou fracas com os átomos da superfície do material. Em outras palavras, adsorver está relacionada a adesão, fixação do átomo ou molécula em uma superfície sólida. A energia de adsorção é uma propriedade que determina a magnitude da energia de interação entre a molécula adsorvida e o adsorvente.

Neste capítulo, abordamos o cristal ZnO *bulk* na estrutura wurtzita, que é o ponto de referência para todos os cálculos dos nanofios desenvolvidos na presente tese. Apresentaremos nossos resultados para a DOS, estrutura de bandas e das propriedades ópticas, para a partir desse ponto, investigarmos os nanofios de ZnO.

2.1 Estrutura cristalina e estrutura eletrônica do ZnO

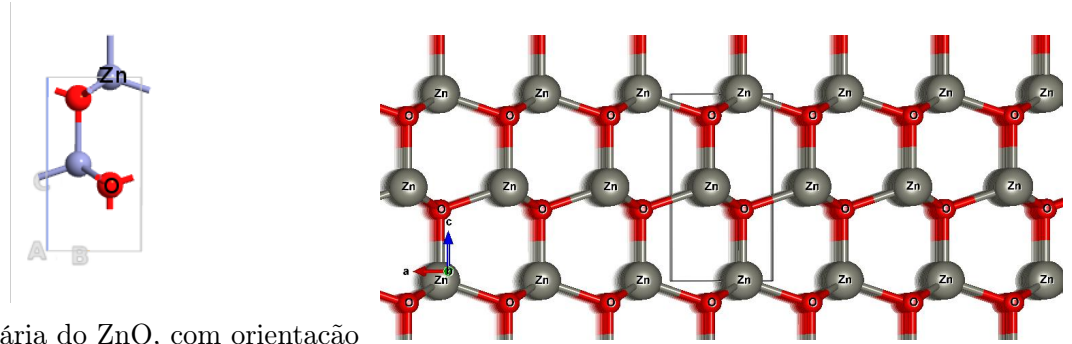
Estrutura cristalina

O ZnO é um semicondutor binário, constituído por elementos do grupo II e VI da tabela periódica, cuja ionicidade reside na fronteira entre semicondutores covalentes e iônicos. Pertence ao grupo espacial $P6_3mc$, podendo cristalizar tanto na forma cúbica (*zinc blende* e *rocksalt*) quanto na hexagonal (*wurtzite*). sendo a hexagonal a mais estável à pressão e temperatura ambiente. A célula unitária do ZnO, na estrutura wurtzita, contém dois cátions de Zn e dois ânions de O, tetraedricamente coordenados, como mostrado na Fig. 12a(a). No plano perpendicular ao eixo c, os vetores primitivos de translação **a** e **b** têm comprimentos iguais e formam um ângulo de 120° entre si.

Utilizamos em nossos cálculos, a estrutura wurtzita. Primeiramente, calculamos os parâmetros estruturais do ZnO *bulk*, encontrando os valores: $a = 3,285 \text{ \AA}$ e $c = 5,266 \text{ \AA}$, que estão em bom acordo com valores experimentais [JAFJE et al., 2000]. Os resultados são apresentados na Tabela 2, juntamente com resultados de outros autores.

Propriedades estruturais

Os parâmetros otimizados da célula unitária do ZnO *bulk* e seu *band gap*, são mostrados na Tabela 2. Como é bem conhecido na literatura, cálculos com DFT, subestimam o valor do *band gap* do ZnO *bulk*.



(a) Célula unitária do ZnO, com orientação tetragonal (estrutura wurtzita).

(b) Rede hexagonal do ZnO.

Figura 12 – Representações esquemáticas da estrutura cristalina do ZnO (estrutura wurtzita), após a otimização.

Tabela 1 – Parâmetros estruturais calculados para o ZnO na estrutura wurtzita comparados aos resultados previamente publicados, teóricos (teor.) e experimental (exp.).

Parâmetros	a (Å)	c (Å)	gap (Å)
Presente trabalho	3,285	5,256	0,81
Ref.(teor.) ^a	3,283	5,289	0,75
Ref.(teor.) ^b	3,281	5,296	0,74
Ref.(teor.) ^c	3,276	5,258	0,91
Ref.(exp.) ^d	3,250	5,207	3,4

Ref.(teor.)^a[CLARK et al., 2005]

Ref.(teor.)^b[ELHAMRA; LAKEL; MERADJI, 2016]

Ref.(teor.)^c[FU-CHUN et al., 2009]

Ref.(exp.)^d[JAFFE et al., 2000].

2.1.1 Cálculos da densidade de estados e estrutura de bandas

Densidade de estados (DOS)

O resultado do cálculo da densidade de estados (DOS) total e parcial para o ZnO *bulk* em função da energia, em elétrons-volts (eV), utilizando o funcional PBE e o potencial TB-mBJ são mostradas na Fig. 13(a) e Fig. 13(b), respectivamente. O zero de energia representa o nível de Fermi (linha vertical pontilhada). Os estados ocupados se localizam na faixa de energia negativa (banda de valência), enquanto que os estados desocupados (banda de condução), se localizam na faixa de energia positiva. Analisando as PDOS (densidade de estados parcial), tanto para o funcional PBE, quanto para o potencial TB-mBJ, é possível identificar as principais contribuições para a banda de valência e banda de condução. Vemos que o máximo da banda de valência (VBM) é atribuída, principalmente aos orbitais O-p, com energias de -3 à 0 eV, seguido das contribuições mais expressivas Zn-d, na faixa de energia de -6 à -3 eV. É possível constatar também que para o potencial TB-mBJ, há

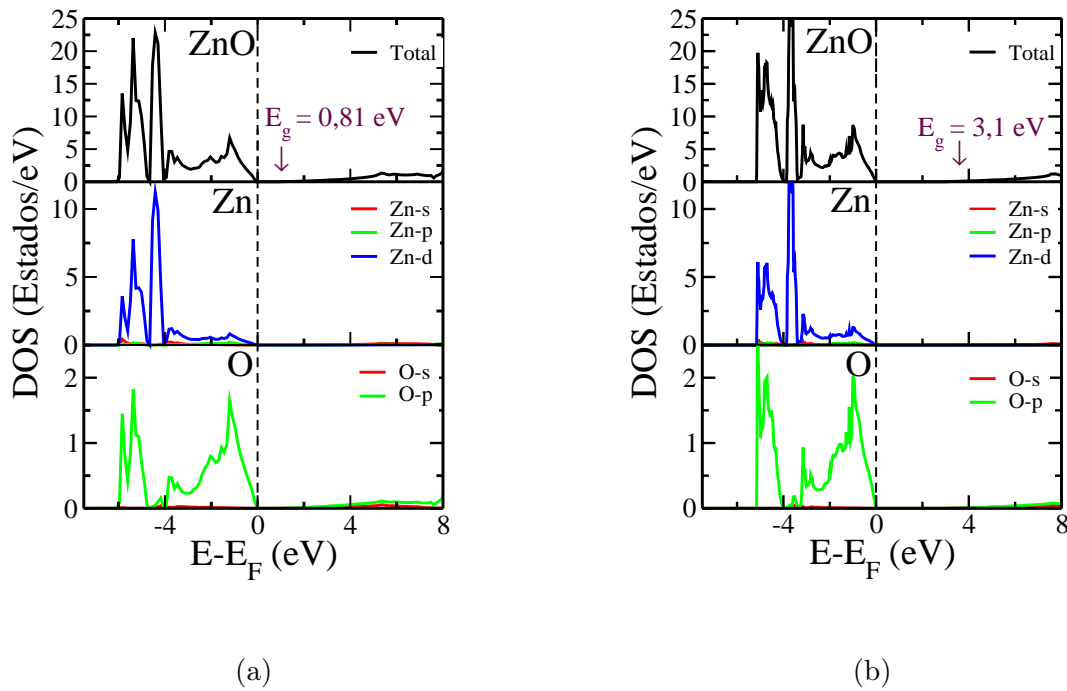


Figura 13 – (a) DOS total e parcial do ZnO com funcional GGA-PBE e (b) o potencial TB-mBJ.

um estreitamento na faixa de energia se comparado ao funcional PBE. Isso é atribuído aos estados Zn-d que ao sofrer essa redução, empurram o *gap* de energia para uma faixa maior. Em nossos cálculos com o funcional PBE encontramos um valor de *gap* de energia E_g , 0,81 eV, enquanto que com o potencial TB-mBJ, encontramos um valor de E_g melhorado, de 3,1 eV, que é muito próximo do valor experimental ($E_g \cong 3,44$ eV) [MANG; REIMANN; RÜBENACKE, 1995], um erro de $\sim 9,88\%$.

Estrutura de Bandas

Apresentamos na Fig. 14 a estrutura de bandas de energia na vizinhança do *gap* fundamental para o ZnO *bulk* ao longo das direções de alta simetria da primeira zona de Brillouin (IBZ)¹. Mostramos os resultados dos cálculos usando o funcional PBE na Fig. 14(a), enquanto na Fig. 14(b) apresentamos os resultados utilizando o potencial TB-mBJ. É evidente, a partir da Fig. 14, que o ZnO apresenta *gap* direto com o máximo da banda de valência e mínimo da banda de condução localizados no mesmo ponto de alta simetria, no centro da IBZ, ponto Γ , $\mathbf{k} = 0$. As duas primeiras bandas de valência (VB), com menor energia em torno de -16,6 eV, correspondem aos estados O-s. As próximas 10 bandas, que ocorrem em torno de -6 eV, correspondem aos estados Zn-d. As próximas 6 bandas de -6 à 0 eV, correspondem aos estados de ligação do O-p. As duas primeiras bandas de condução (CB) são atribuídas aos estados vazios do Zn-s. As bandas de condução com níveis de energias mais elevados, são relativas aos níveis vazios do O-p.

¹ Apresentamos a IBZ utilizada em nossos cálculos na Fig.4.

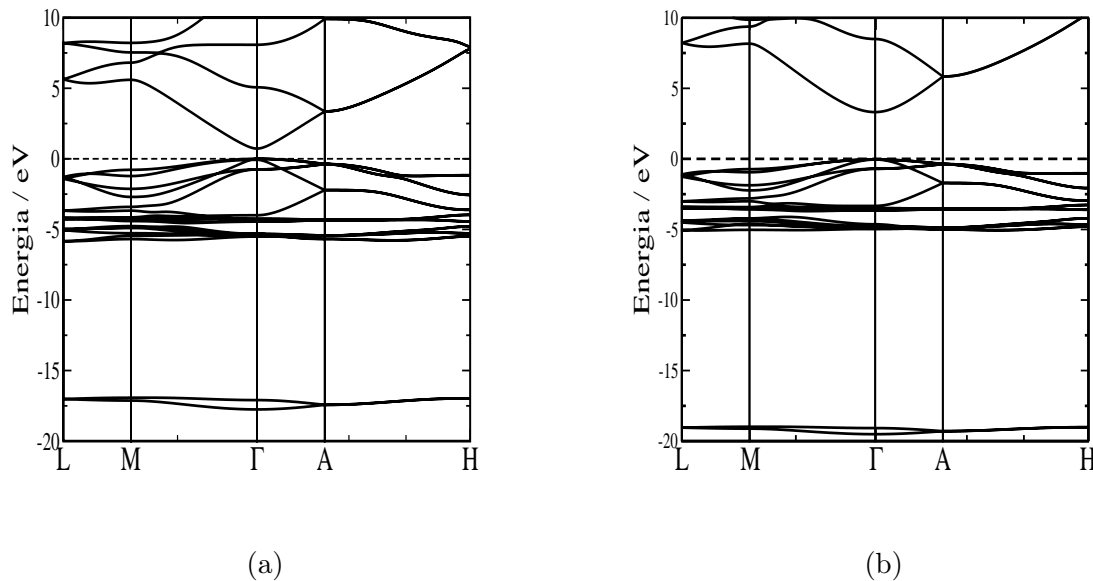


Figura 14 – (a) Estrutura de bandas calculada para o ZnO *bulk* com funcional GGA-PBE e (b) o potencial TB-mBJ.

Podemos observar ainda, de acordo com a Fig. 14, que as bandas correspondentes aos estados 3d do Zn, para a banda de valência de maior energia, estão localizadas próximas -5,15 eV com o potencial TB-mBJ e $\sim -6,08$ eV com o funcional PBE, ou seja a dispersão dessas bandas diminuíram $\sim 0,93$ eV, quando comparadas com PBE. Os estados s do O, pertencentes às mínimas energias da banda de valência, no entanto, se apresentam com energias de ligação mais elevadas com o potencial TB-mBJ, do que quando comparada ao funcional PBE.

Analisando, mais os resultados fica evidente a diferença entre os *gap* calculados. Utilizando o funcional PBE o valor do *gap* calculado é de 0,81 eV, equivalente aos valores teóricos já publicados [SINGH, 2010]. Utilizando o potencial TB-mBJ, o *gap* é de 3,1 eV, muito próximo do valor experimental. Através das análises da DOS e da estrutura de bandas, fica evidente a melhoria do valor do *band gap* para o ZnO *bulk* com o uso do potencial TB-mBJ.

2.2 Propriedades ópticas

Para os cálculos das propriedades ópticas do ZnO, foram utilizadas a parte imaginária da função dielétrica, já discutido na Sec. 1.9 e também a Eq. 1.65.

O ZnO na presente fase investigada, wurtzita, apresenta três componentes do tensor dielétrico² diferentes de zero: ε_2^{xx} , ε_2^{yy} e ε_2^{zz} . Em nossos cálculos, admitimos as médias das

² No Ap. A é apresentado as 20 primeiras linhas do tensor dielétrico calculadas com o potencial TB-mBJ.

partes real e imaginária da função dielétrica, respetivamente

$$\langle \varepsilon_1(\omega) \rangle = (\varepsilon_1^{xx}(\omega) + \varepsilon_1^{yy}(\omega) + \varepsilon_1^{zz}(\omega))/3, \quad (2.1)$$

$$\langle \varepsilon_2(\omega) \rangle = (\varepsilon_2^{xx}(\omega) + \varepsilon_2^{yy}(\omega) + \varepsilon_2^{zz}(\omega))/3. \quad (2.2)$$

Para a parte imaginária $\varepsilon_2(\omega)$, consideramos apenas as transições interbandas, a qual é realmente importante para estudos de materiais semicondutores. A fim de obter espectros precisos e suaves das partes real e imaginária das funções dielétricas, foi necessário considerar uma densa malha de pontos k, desta maneira, consideramos uma malha com 1,859 pontos³, para a obtenção dos espectros ópticos. O efeito da densidade dos pontos k sobre as funções dielétricas de acordo com os potenciais PBE-GGA e TB-mBJ é comparado na Fig. 15.

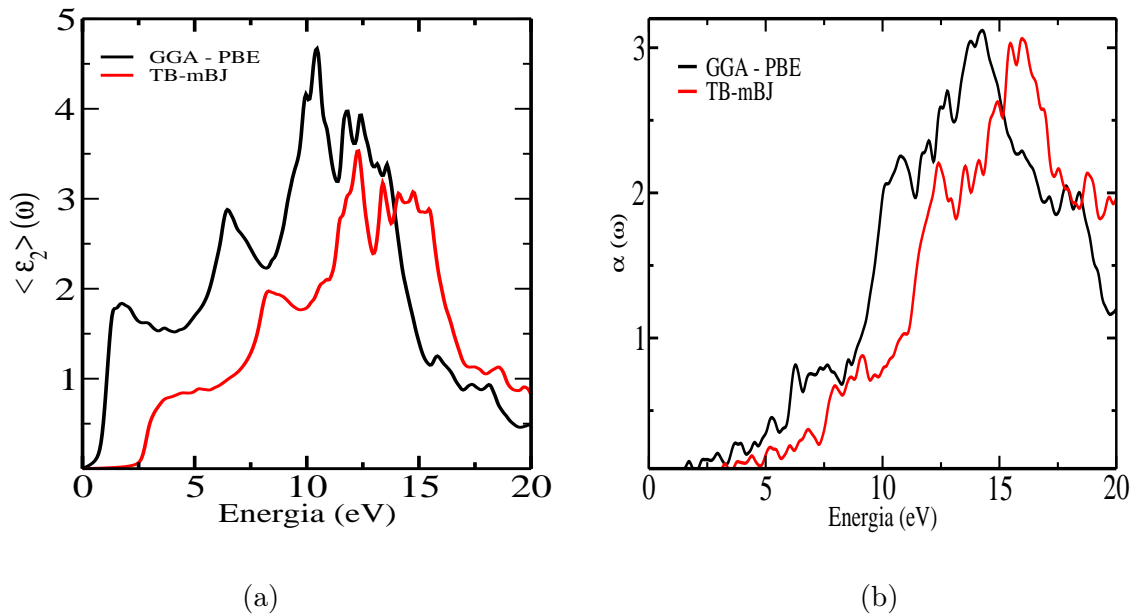


Figura 15 – (a) Média da parte imaginária da função dielétrica ε_2 , com funcional GGA-PBE e o potencial TB-mBJ. (b) Coeficiente de absorção α do ZnO, da ordem de $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, GGA-PBE e TB-mBJ.

A Fig. 15(a) mostra a variação do espectro da parte imaginária da função dielétrica $\langle \varepsilon_2 \rangle$ para uma radiação de até 20 eV. Podemos ver que o limiar de energia ocorre próximo de 0,2 eV com o funcional GGA-PBE e 2,5 eV para o potencial TB-mBJ. Esses limiares de energia são devido às transições ópticas diretas a partir do mais alto nível da banda de valência para o mais baixo nível da banda de condução, no qual é conhecido com borda de absorção. O espectro pode ser dividido em três regiões; região de baixa energia, de 0 à 5 eV, região de média energia de 5 à 10 eV e região de alta energia, a partir de 10

³ De acordo com a Fig. 54 do Ap. B.

eV. Nessas regiões, há a ocorrência de três principais picos. O primeiro pico, 1,5 eV para o funcional GGA-PBE e 3,5 eV para o potencial TB-mBJ. Sendo originado, devido a transições entre os estados O-2p e Zn-4s. O segundo pico, está localizado em 6,3 eV com funcional GGA-PBE e 8,2 eV, com o potencial TB-mBJ, e é devido as transições entre os estados dos orbitais Zn-3d e O-2p. Na região de alta energia, é observado os picos de 12,3 eV com funcional GGA-PBE e 14,5 eV com o potencial TB-mBJ, são provenientes de transições entre os estados Zn-3d e e O-2s.

Vemos a partir da Fig. 15(b), o coeficiente de absorção calculado com GGA-PBE e TB-mBJ, em função da energia. A absorção tem seu início marcado em 1,54 eV e 3,18 eV, com GGA-PBE e TB-mBJ, respectivamente. Constatamos que a absorção cresce até atingir um valor máximo, na qual está localizada em 14,2 (GGA-PBE) e 15,4 (TB-mBJ), a partir de então o material, ZnO, diminui a absorção gradativamente. Através da Fig. Fig. 15(b), fica evidente que o material estudado ZnO, começa a absorver na região do visível ($\sim 2,4$ eV com o potencial TB-mBJ) e permanece absorvendo em grande faixa do UV.

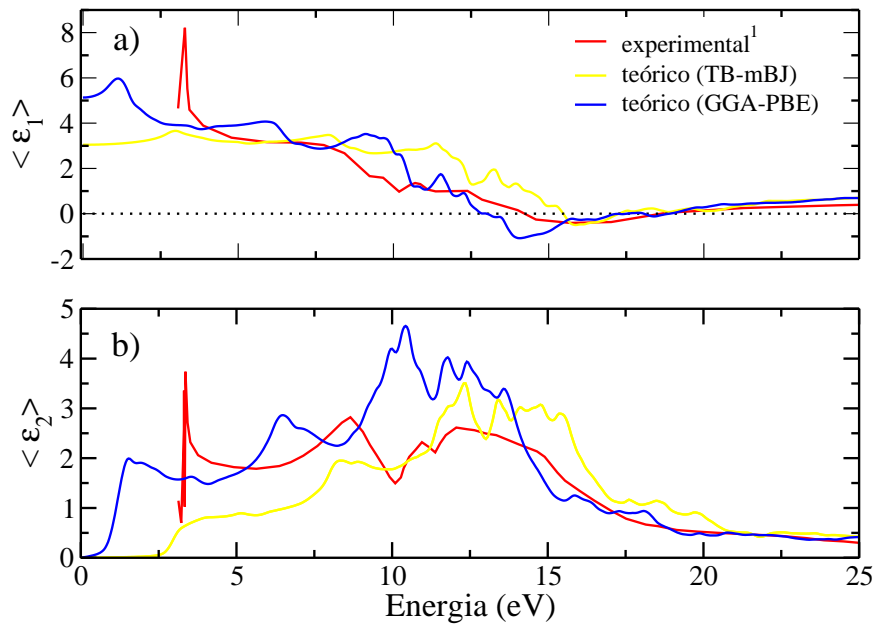


Figura 16 – (a) Média da parte real e (b) imaginária da função dielétrica com o potencial TB-mBJ e o funcional GGA-PBE comparados com resultados experimentais¹ de [GORI et al., 2010].

Na Fig. 16 apresentamos, nossos cálculos da média da parte real ϵ_1 e da parte imaginária da função dielétrica ϵ_2 , comparados com resultado experimental da Ref. [GORI et al., 2010]. As principais características observadas para a parte real da função dielétrica ϵ_1 (Fig. 16(a)), são um primeiro pico na região de baixas energias de 1,12., 2,96 e 3,20 eV

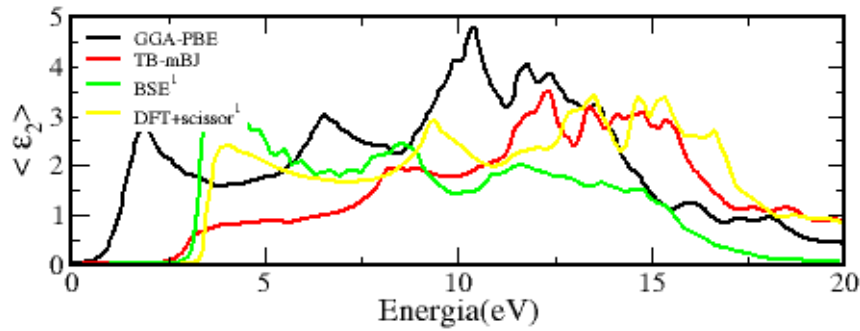


Figura 17 – Média da parte imaginária da função dielétrica, com TB-mBJ e GGA-PBE comparados com resultados teóricos¹ de [GORI et al., 2010].

para nossos resultados com GGA-PBE, TB-mBJ e dados experimentais da referência em destaque. A partir desses primeiros picos, ocorre uma diminuição de ε_1 , chegando a zero por volta de 12,7., 15,4 e 13,9 eV para nossos cálculos citados e a referência, respectivamente. Após estas faixas de energias, ε_1 tornar-se negativo atingindo um valor mínimo, em seguida, lentamente, aumenta para zero na região de altas energias para todas as curvas. A partir da Fig. 16(b), constatamos que a absorção do ZnO cessa para os valores em que ε_1 chega a zero. Ainda em relação a Fig. 16(b), observamos que o resultado experimental também apresenta três principais picos, comparados aos nossos cálculos, discutidos na Fig. 15(a). Na Fig. 17, apresentamos nossos resultados calculados comparados com os resultados teóricos da Ref. [GORI et al., 2010]. É possível notar que, os cálculos teóricos com os funcionais BSE e DFT com operador *Scissor*, apresentam boa concordância com nossos resultados com o potencial TB-mBJ.

Apresentamos aqui as estruturas dos nanofios investigadas, iniciamos com a estrutura triangular e seguimos com a estrutura hexagonal. Realizamos otimização das estruturas e apresentamos a comparação entre seus resultados. A partir daí, investigamos no próximo capítulo os NW's de ZnO funcionalizados.

3.1 Sistemas nanoestruturadas de ZnO

Uma nanoestrutura é considerada como sendo aquela, em que pelo menos uma de suas dimensões está entre 1 e 100 nm. O crescente interesse dedicado às pesquisas dessas nanoestruturas, se deve as fascinantes descobertas e potencial aplicação em dispositivos optoeletrônicos, se comparado ao seu homólogo *bulk*. O exemplo mais bem sucedido é fornecido pela microeletrônica, sendo que “menor” tem significado maior desempenho, a partir do surgimento dos circuitos integrados. A partir de então, o grande desafio tem sido dedicado a obtenção de se alcançar mais componentes por *chip*, maior velocidade, menor consumo de energia e menor custo de fabricação.

Nanoestruturas podem ser muito sensíveis à pequenas variações no arranjo de seus átomos, isso devido ao fato de serem materiais de dimensões muito pequenas. Atualmente extensos estudos têm sido empregado com o objetivo de desenvolver materiais nanoestruturados, e a grande aposta são nanofios com propriedades semicondutoras, para aplicações na nanoeletrônica. Para isso, é necessário que esses materiais sejam produzidos em larga escala, com bom controle de suas propriedades tais como, eixo de crescimento, diâmetro, terminações de superfícies, entre outras. Faz-se necessário assim, um entendimento de maneira precisa, das interconexões entre suas propriedades mecânicas, estruturais e eletrônicas.

Nanofios de ZnO

Nanofios semicondutores (NW's¹) são a aposta para a nova geração de dispositivos nanoeletrônicos. Em especial nanofios de ZnO têm sido propostos como a nova fronteira na miniaturização de dispositivos optoeletrônicos. Com o advento da nanotecnologia, a sua utilização tornou-se mais generalizada e pode ser utilizada na composição de nanopartículas, nanofios, nanotubos, entre outros [GOLDBERGER et al., 2005; SONG et al., 2005; BARNARD; XIAO; CAI, 2006]. Nanofios podem ser definidos como um feixe minúsculo com diâmetro da ordem de nanômetro, com propriedades de um metal, de um semicondutor ou de um isolante. Seu diâmetro pode ser constituído a partir de um número reduzido de átomos até centenas de átomos. Existe um número grande de pesquisas dedicadas em desenvolver nanofios semicondutores para aplicação na construção de minúsculos transistores para *microchips* de computador e outros dispositivos eletrônicos.

Além da estrutura 3D (*bulk*), o ZnO vem sendo investigado como dispositivos em aplicações optoeletrônicas, a partir de estruturas 1D, nanofios. Na presente tese, investigamos as propriedades estruturais e optoeletrônicas de nanofios passivados e não passivados com átomo de hidrogênio. Utilizamos duas geometrias seccional: triangular e hexagonal. A partir da geometria triangular, construímos quatro nanofios, sendo dois NW's não passivados com átomo H, no qual rotulamos, N1 e N2. Através desses nanofios, construímos dois NW's passivados, no qual rotulamos P1 e P2. As estequiometrias utilizadas foram, $(ZnO)_{13}$, $(ZnO)_{22}$, $(ZnO)_{13}H_{18}$ e $(ZnO)_{22}H_{24}$, para os NW's N1, N2, P1 e P2, respectivamente. O nosso principal objetivo em passivar os NW's com átomos de H, é diminuir ou eliminar efeitos de superfície que podem surgir com essas estruturas. As estruturas dos NW's otimizados são apresentadas na Fig. 18. Representamos na Fig. 19

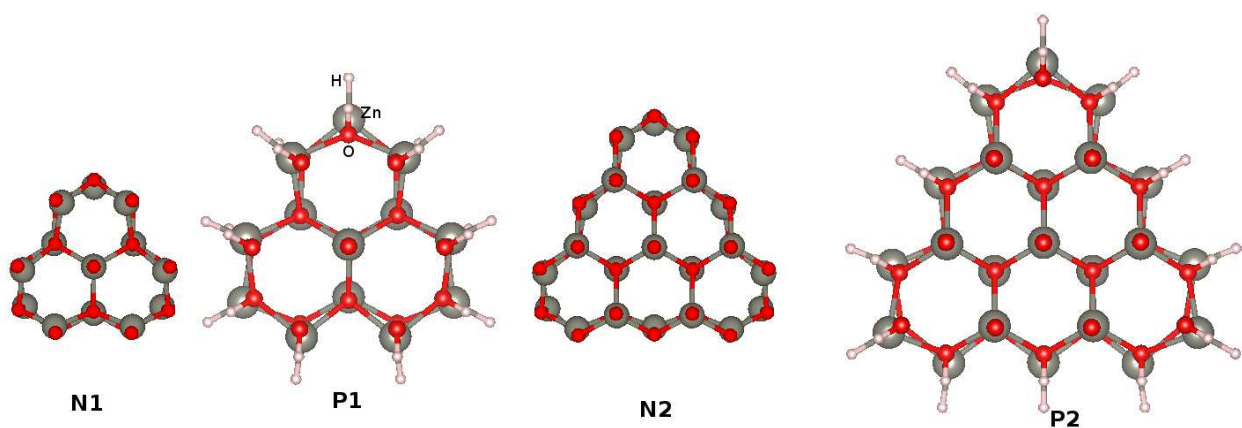


Figura 18 – Geometrias otimizadas dos NW's de ZnO na estrutura triangular, com estequiometrias $(ZnO)_{13}$, $(ZnO)_{13}H_{18}$, $(ZnO)_{22}$ e $(ZnO)_{22}H_{24}$, respectivamente. As esferas cinzas, vermelhas e rosas representam átomos de Zn, O e H, respectivamente.

¹ Abreviação do inglês; *Nanowires*.

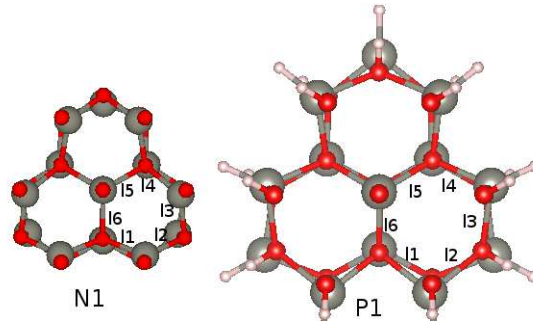


Figura 19 – Comprimento de ligação, l_1 , l_2 , l_3 , l_4 , l_5 e l_6 , entre os átomos dos NW's de ZnO na estrutura triangular $(ZnO)_{13}$, e $(ZnO)_{13}H_{18}$, respectivamente.

os comprimentos de ligação entre os átomos de Zn e O para os NW's N1 e P1. A principal alteração visualizada na configuração entre essas estruturas foi o aumento da distância entre os átomos para os NW's passivados com H. Exibimos na Tab. 2 os valores das distâncias entre os átomos para os NW's de estrutura triangular N1 e P1.

Tabela 2 – Comprimentos de ligação entre os átomos de Zn e O.

Comp. de ligação	N1 (Å)	P1 (Å)
l_1	1,99	2,01
l_2	1,95	2,05
l_3	1,87	2,19
l_4	1,94	2,04
l_5	1,97	2,02
l_6	1,88	5,02

Na Fig. 20 apresentamos os NW's hexagonais cujas estequiometrias são $(ZnO)_6$, $(ZnO)_{24}$ e $(ZnO)_{24}H_{24}$, na qual rotulamos N1, N2 e P2, respectivamente.

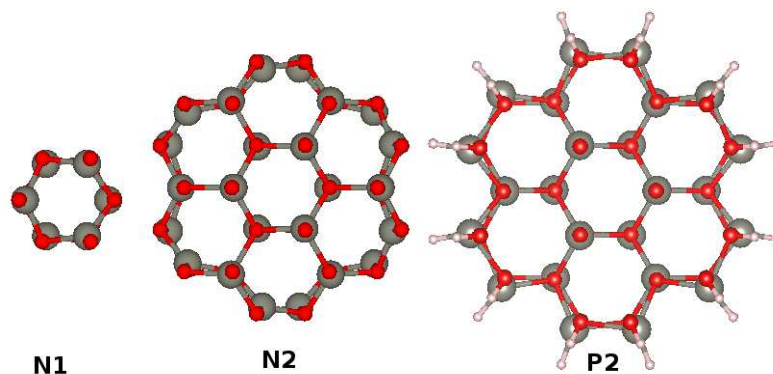


Figura 20 – Geometrias otimizadas de NW's de ZnO na estrutura hexagonal com estequiometrias $(ZnO)_6$, $(ZnO)_{24}$ e $(ZnO)_{24}H_{24}$, respectivamente.

Apresentamos os resultados de um estudo das propriedades eletrônicas e ópticas dos nanofios do ZnO passivados e não passivados com átomo de H. Dois tipos de nanofios

de secções transversais hexagonal e triangular têm sido investigados. As simulações foram realizadas utilizando o potencial de troca e correlação PBE (*Perdew-Burke-Ernzerhof*), uma energia de corte de 500 eV e uma malha de $1 \times 1 \times 5$ pontos k para integração na IBZ. As estruturas cristalinas do ZnO de ambas estruturas foram otimizadas, de tal forma que todos os átomos dentro da célula unitária moveram-se até alcançar a situação de equilíbrio. Os resultados obtidos foram utilizados para investigar principalmente as propriedades da densidade de estados, estrutura de bandas e propriedades ópticas em pontos de alta simetria da ZB. Os nossos resultados mostram para todos os NW's investigados, valores de *band gap* maiores que do ZnO *bulk* e ainda que o limiar de absorção tanto para a estrutura *bulk* quanto para os NW's do ZnO encontra-se próxima do ultravioleta.

3.1.1 Propriedades estruturais

A partir dos parâmetros de rede otimizados para a estrutura do ZnO *bulk* ($a = 3,285 \text{ \AA}$ e $c = 5,256 \text{ \AA}$), construímos duas estruturas, sendo uma triangular e outra hexagonal. Em cada uma das estruturas foram consideradas dois NW's-ZnO cortados ao longo da direção [0001]. Os NW's de estruturas triangular foram diferenciados através de seus diâmetros², na qual foram designados N1 e N2, cujos diâmetros foram (5,67 Å e 9,19 Å). Na sequência, passivamos os NW's N1 e N2 com átomos de H e rotulamos de P1 e P2, sendo que cada átomo da superfície é ligado com um átomo de H. Os nanofios N1, N2, P1 e P2 têm 26, 44, 44 e 68 átomos, respectivamente. Suas configurações otimizadas são apresentadas na Seção 3.1, Fig. 18. Suas fórmulas são $(ZnO)_{13}$, $(ZnO)_{22}$, $(ZnO)_{13}H_{18}$ e $(ZnO)_{22}H_{24}$, respectivamente.

Para os NW's hexagonais, diferenciamos as estruturas em diferentes diâmetros (3,62 Å e 10,45 Å), e rotulamos N1 e N2. Então passivamos as ligações pendentes do nanofio N2 com átomos de H e rotulamos P2 sendo que cada átomo de Zn da superfície é ligado a um átomo de H. Os nanofios N1, N2 e P2 têm 12, 48 e 72 átomos (Fig.20), cujas fórmulas são, $(ZnO)_6$, $(ZnO)_{24}$ e $(ZnO)_{24}H_{24}$, para N1, N2 e P2, respectivamente.

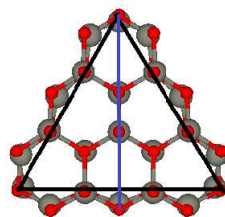


Figura 21 – Representação em azul da altura para os NW's de estrutura triangular em nossos cálculos.

² Para efeito de simplificação, admitimos a altura do triângulo como sendo o diâmetro considerado para nossos cálculos, representado em azul, na Fig. 21.

3.1.2 Densidade de estados e estrutura de bandas

3.1.2.1 NW's-ZnO triangulares

A Fig. 22 apresenta a DOS calculada para os NW's-ZnO de estruturas triangular com GGA-PBE. Obtivemos os valores de *band gap* de (a) 1,61 eV, (b) 2,71 eV, (c) 1,29 eV e (d) 1,68 eV, para os NW's N1, P1, N2 e P2, respectivamente (Tab. 3). Os *band gaps* calculados são maiores que o *band gap* do ZnO *bulk* (Fig. 13a), e ainda verificamos que o *band gap* aumenta à medida que o diâmetro dos NW's diminuem. Esse resultado já era esperado, devido a efeitos de confinamento quântico, seu entendimento pode ser dado como segue: a partir da DOS projetada, Fig. 25, o máximo da banda de valência (VBM), dos NW's são constituídos, principalmente por orbitais 3d do Zn e 2p do O, caracterizados como átomos de superfície, conseqüentemente estados de superfície. Enquanto que o mínimo da banda de condução (CBM) é constituído, principalmente por orbitais 4s do Zn e 2p do O, mais internos dos átomos, indicando estados de *bulk*. Ao se diminuir os diâmetros dos NW's, a relação superfície/volume, aumenta de forma que os efeitos de superfície ficam evidenciados. Desta forma, ao se diminuir os diâmetros dos NW's os efeitos de confinamento quântico, elevará significativamente o CBM devido aos estados de *bulk* se localizarem na direção radial.

Tabela 3 – Valores do *band gap* E_g , calculados para os NW's N1, N2, P1 e P2 (na direção [0001]).

	N1	N2	P1	P2	<i>Bulk</i>
E_g (eV)	1,61	1,29	2,71	1,68	0,81
Diâmetro (Å)	5,41	9,19			

Apresentamos nas Figs. 23 e 24, as estruturas de bandas dos NW's N1, P1, N2 e P2. De acordo com as Figs. 23(a) e 24(a), o máximo da banda de valência e mínimo da banda de condução, se localizam no mesmo ponto Γ , confirmando que os NW's, assim como seu homólogo *bulk*, são semicondutores de *gap* direto. Por outro lado, os NW's passivados, P1 e P2, (Figs. 23(b) e 24(b)), apresentam *gap* indireto e com energia maior do que a energia de *gap* dos NW's não passivados, N1 e N2. O que pode ser entendido como segue: o CBM dos NW's N1 e N2 são compostos principalmente por estados 4s do Zn e 2p do O, que são estados mais internos, estados de *bulk*. Constatamos que os NW's passivados P1 e P2, possuem (a partir da PDOS, Fig. 25) o CBM contribuição principalmente dos estados 2p do O, não mais 4s do Zn, o que atribuímos contribuir com o surgimento do *band gap* indireto. Além disso, é fácil perceber a partir da Tab. 3, que a diferença entre o *band gap* N2 e N1 é de 0,32 eV, mas o valor dessa diferença para P2 e P1 é bem maior, 1,42 eV, o que pode ser entendido como o CBM podendo se tornar mais deslocalizado no sentido radial, após passivação de superfície, e efeito de confinamento quântico cresce mais significativamente nos NW'S passivados. O efeito de confinamento quântico aumenta

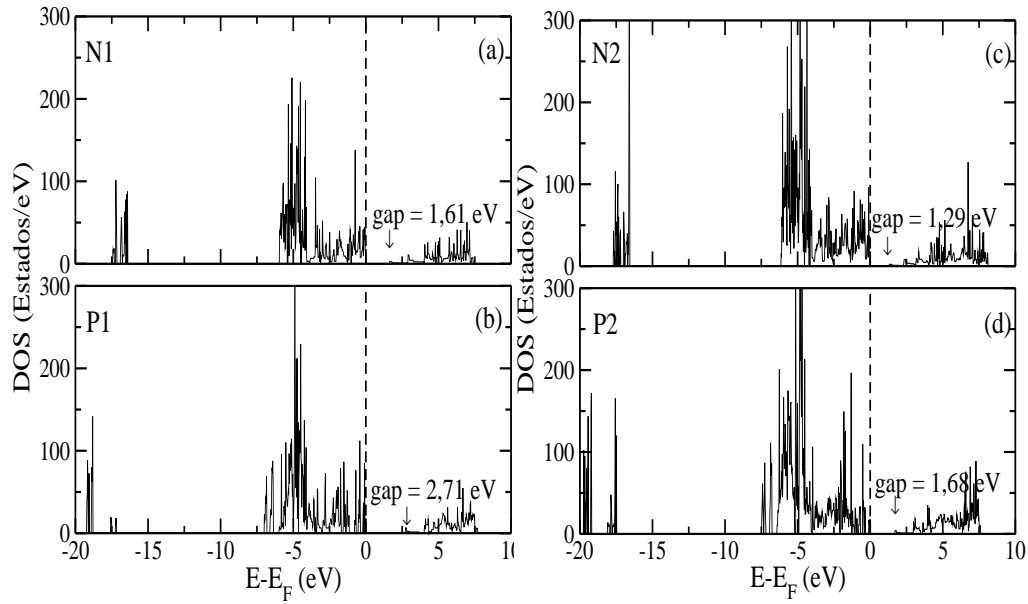


Figura 22 – DOS dos NW's com estrutura triangular não passivados com H (N1 e N2) e passivados com H (P1 e P2).

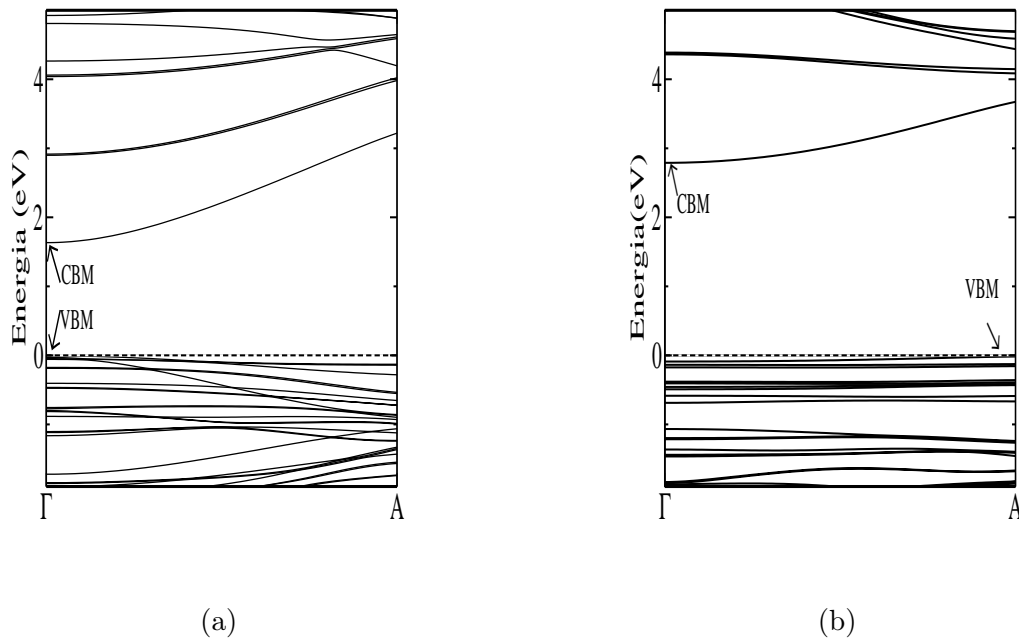


Figura 23 – Estrutura de bandas dos NW's de estruturas triangular (a) N1 e (b) P1 e as indicações CBM (mínimo da banda de condução) e VBM (máximo da banda de valência).

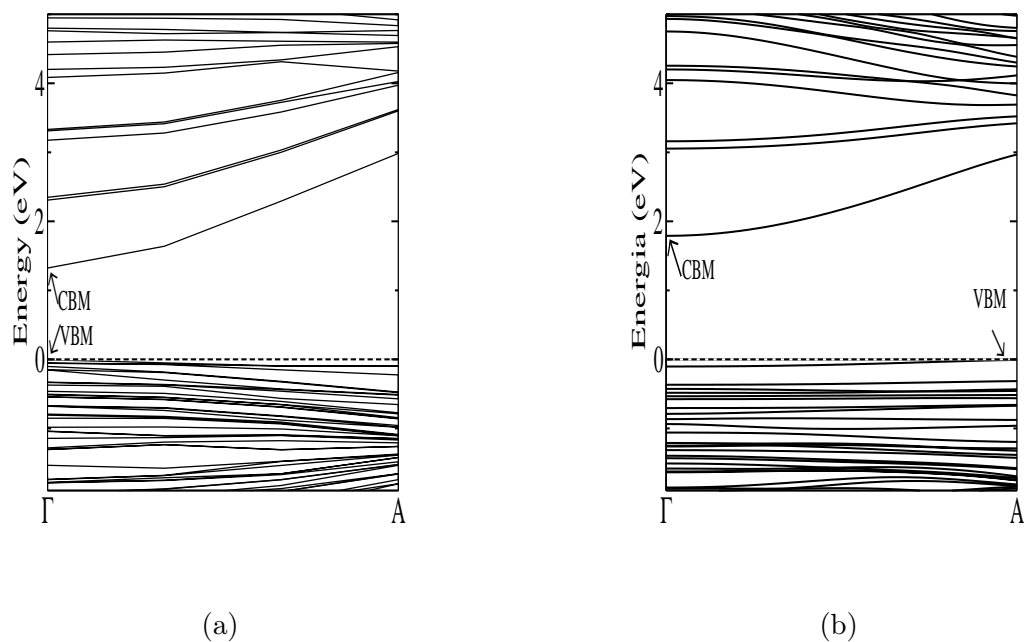


Figura 24 – Estrutura de bandas dos NW's de estruturas triangular (a) N2 e (b) P2 na direção [0001], e as indicações CBM (mínimo da banda de condução) e VBM (máximo da banda de valência).

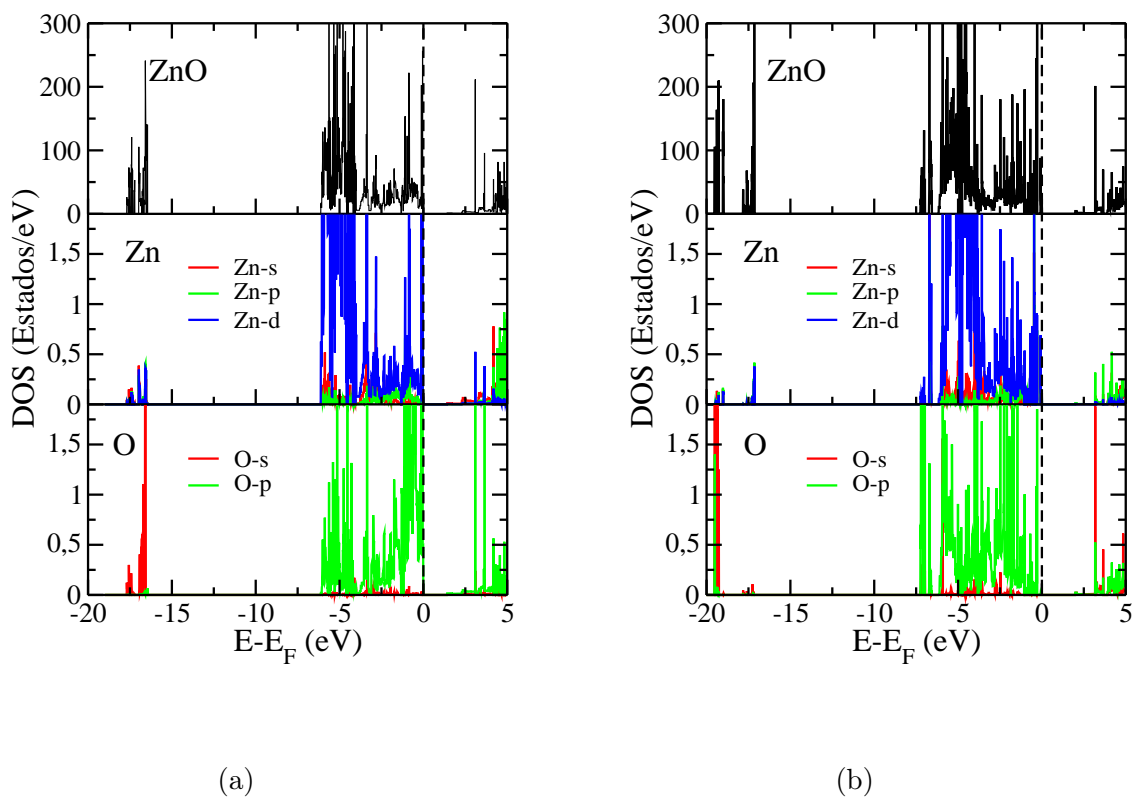


Figura 25 – DOS total e parcial dos NW's (a) N2 e (b) P2 de ZnO na estrutura triangular com as estequiometrias: $(ZnO)_{22}$ e $(ZnO)_{22}H_{24}$.

com a redução da dimensionalidade do sistema. como consequência desta diminuição, os auto estados ficam mais discretos e espaçados uns dos outros. Resultados similares foram observados por Liu e Li [2011].

3.1.2.2 NW's-ZnO hexagonais

Apresentamos na Fig. 26 a DOS dos NW's N1, N2 e P2. Na Fig. 26(a) temos a DOS do NW's N1, cuja fórmula é $(ZnO)_6$, na Fig. 26(b) a DOS para o NW N2 de fórmula $(ZnO)_{24}$ e na Fig. 26(c), a DOS do NW P2 de fórmula $(ZnO)_{24}H_{24}$. Comparando agora as Figs. 26(a) e (b), notamos que novamente os efeitos de confinamento quântico aparecem quando diminuimos os diâmetros dos nanofios, com a diminuição dos diâmetros, o valor de *band gap*, apresenta um ligeiro acréscimo.

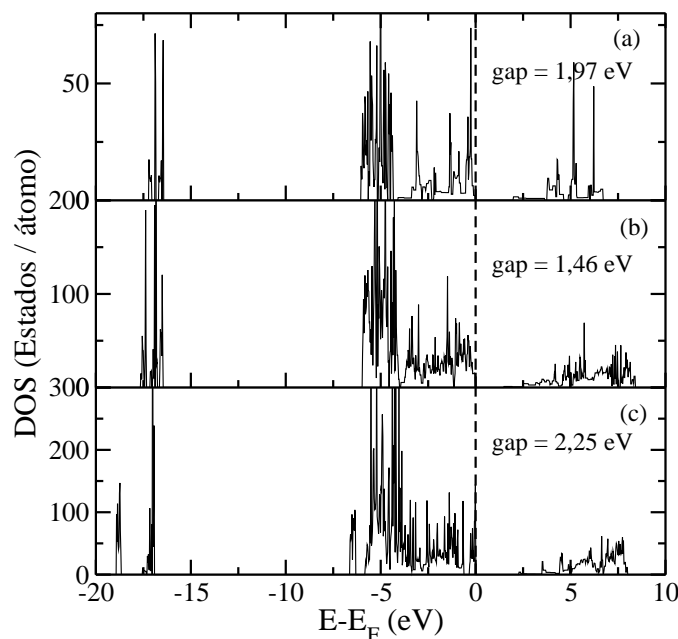


Figura 26 – DOS dos NW's de ZnO (N1, N2 e P2).

Tabela 4 – Valores do *band gap* E_g , calculados para o NW de estrutura hexagonal cuja fórmula é $(ZnO)_{24}H_{24}$.

	Diâmetro (Å)	Com H	Sem H
		E_g (eV)	E_g (eV)
P1	9,04	2,25	1,46

Apresentamos as estruturas de bandas calculadas com o funcional GGA-PBE para os nanofios de estrutura hexagonal, nas Figs. 27 e 28. Como observado nos NW's

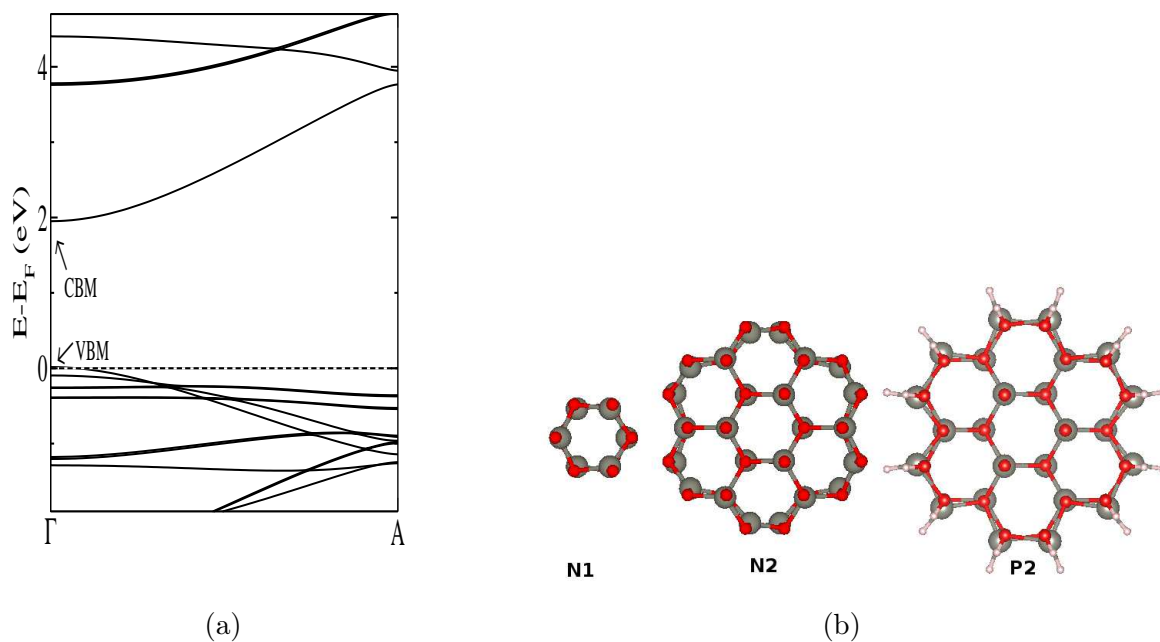


Figura 27 – (a) Estrutura de bandas do NW de estrutura hexagonal N1 e (b) estruturas dos NW's N1, N2 e P2 na direção [0001], e as indicações CBM (mínimo da banda de condução) e VBM (máximo da banda de valência).

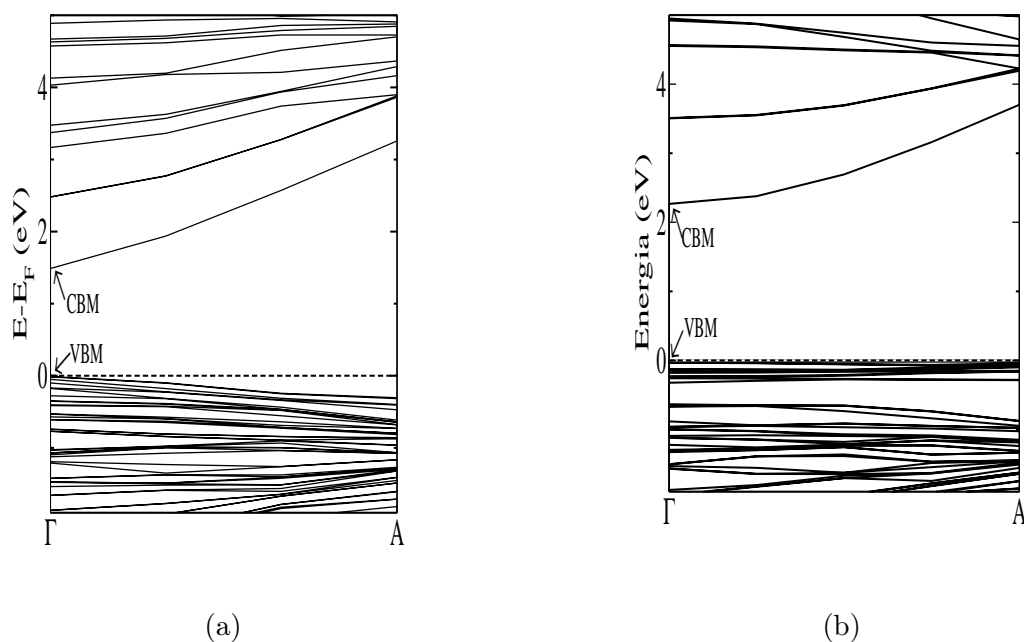


Figura 28 – Estrutura de bandas dos NW's de estrutura hexagonal N2 (a) e P2 (b) na direção [0001], e as indicações CBM (mínimo da banda de condução) e VBM (máximo da banda de valência).

de estrutura triangular, o mesmo é observado nas estruturas hexagonal. As bandas de condução dos NW's movem-se em direção de mais baixa energia e o *band gap* é estreitado com o aumento do tamanho dos NW's, devido aos efeitos de confinamento quântico. Nos casos investigados com os NW's terminados com H, os efeitos de confinamento quântico desaparecem. Novamente, como observado na estrutura triangular, aqui o *band gap* dos NW's são maiores que o *gap* do ZnO *bulk*.

3.1.3 Propriedades ópticas dos NW's de ZnO com estruturas triangular e hexagonal

O cálculo da função dielétrica é feito no espaço recíproco, utilizamos o método de onda aumentada (PAW) implementado no código VASP, com funcional GGA-PBE. Os resultados dos cálculos do espectro óptico dos NW's de ZnO triangular e hexagonal são apresentados nas Figs. 29 e 30.

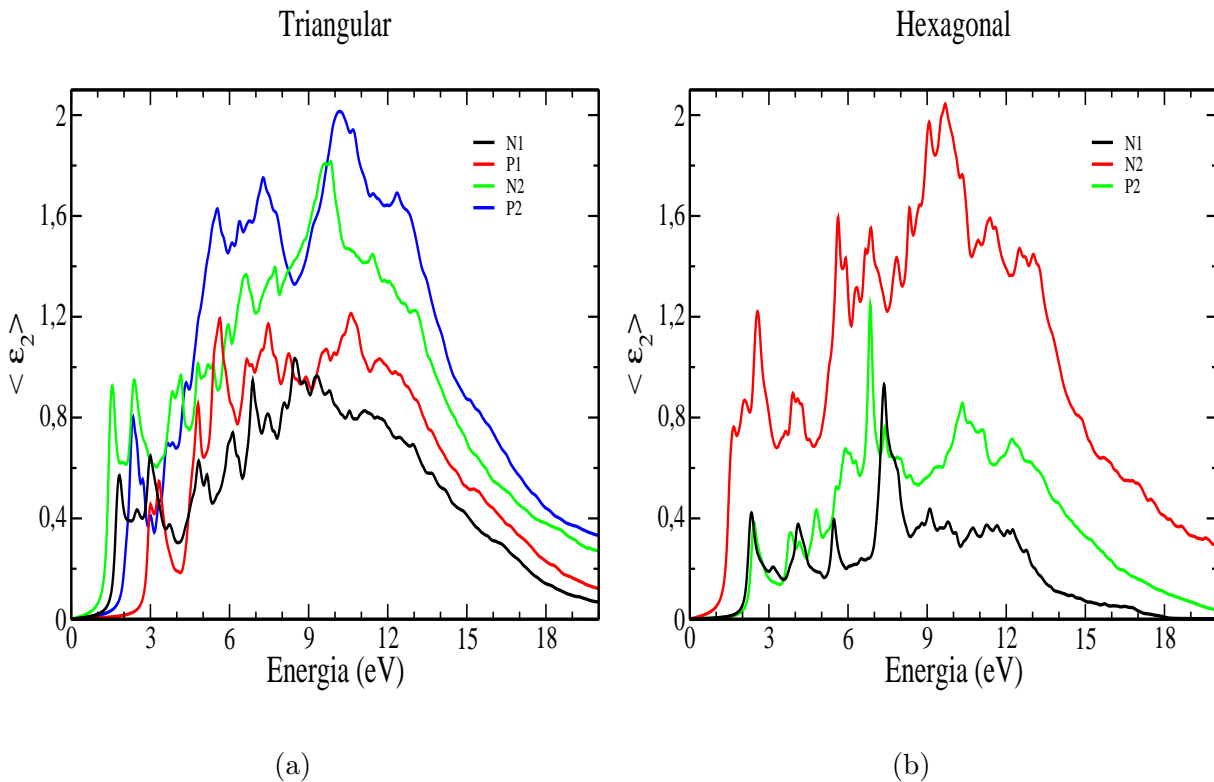


Figura 29 – Comparação entre as médias da parte imaginária da função dielétrica ϵ_2 , dos NW's com estrutura (a) triangular e (b) hexagonal. N1 e N2 são estruturas não passivadas com átomo de H, P1 e P2 são estruturas passivadas.

Dividimos o espectro da parte imaginária da função dielétrica, ϵ_2 em duas regiões, de baixa energia: 1 à 8 eV e de alta energia: 8 à 20 eV. Na região de baixa energia, vemos que ϵ_2 vai aumentando seu valor, por outro lado, na região de alta energia, seu valor vai decrescendo a partir de 12 eV, em ambas as estruturas triangular e hexagonal, até chegar

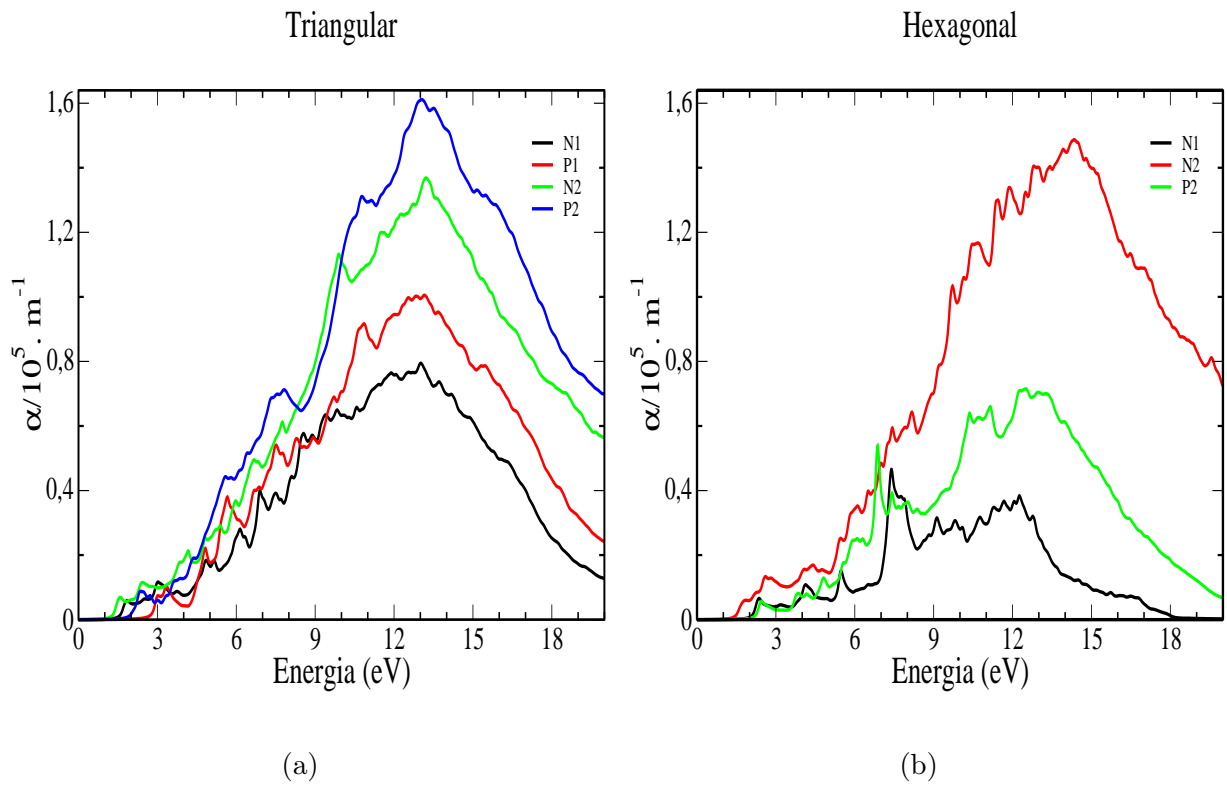


Figura 30 – Comparação entre os coeficientes de absorção α , dos NW's com estrutura (a) triangular e (b) hexagonal. N1 e N2 são estruturas não passivadas com átomo de H, P1 e P2 são estruturas passivadas.

a zero. Comparando a variação de ε_2 em função da energia para os NW's passivados e não passivados, observamos para os NW's passivados com átomos de H, os primeiros picos são deslocados para regiões de mais alta energia. Ainda comparando o espectro de ε_2 para as duas estruturas de NW's, para a estrutura triangular, o valor da média de ε_2 é maior para os NW's passivados com átomos de H, se comparado aos NW's de estrutura hexagonal.

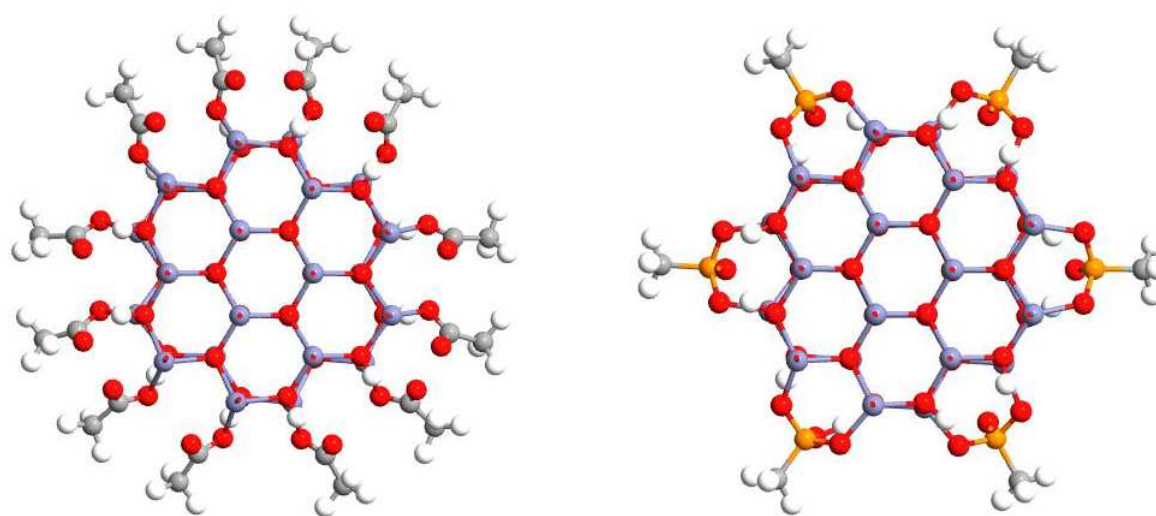
A partir da Fig. 30, observamos que o início da absorção ocorre em 1,30 eV (N1), 2,66 eV (P1), 1,23 eV (N2) e 1,91 eV (P2) para os NW's de estrutura triangular e 1,91 eV (N1), 1,39 eV (N2) e 2,11 eV (P2) para os NW's de estrutura hexagonal. Esse limiar de absorção ocorre a partir das transições entre o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução, para os NW's. Ainda comparando as duas estruturas de NW's, fica evidente para os NW's de estrutura triangular passivados, P1 e P2, que a absorção apresenta picos maiores. Enquanto que para a estrutura hexagonal acontece o contrário, com a passivação o pico de absorção diminui.

Nanofios de ZnO funcionalizados

Nanofios semicondutores têm sido propostos como nova fronteira para a miniaturização de dispositivos eletrônicos [GEVAUX, 2008]. Com o objetivo de controlar o *gap* e ajustar propriedades ópticas para aplicações em dispositivos optoeletrônicos em escala nanométrica, propomos a investigação das propriedades ópticas dos nanofios funcionalizados.

Nanofios do óxido de zinco funcionalizados

Investigamos a funcionalização do NW de ZnO na estrutura hexagonal, com as moléculas CH_3COOH , $CH_3PO_3H_2$, CH_3NH_2 e CH_3SH . Apresentamos nas Figs. 31 e 32 as estruturas otimizadas dos NW's funcionalizados.



(a) Estrutura otimizada $ZnO(CH_3COOH)$. (b) Estrutura otimizada $ZnO(CH_3PO_3H_2)$.

Figura 31 – Átomos de zinco, oxigênio, carbono, hidrogênio e fósforo, são exibidos como azul claro, vermelho, cinza, branco e alaranjado, respectivamente.

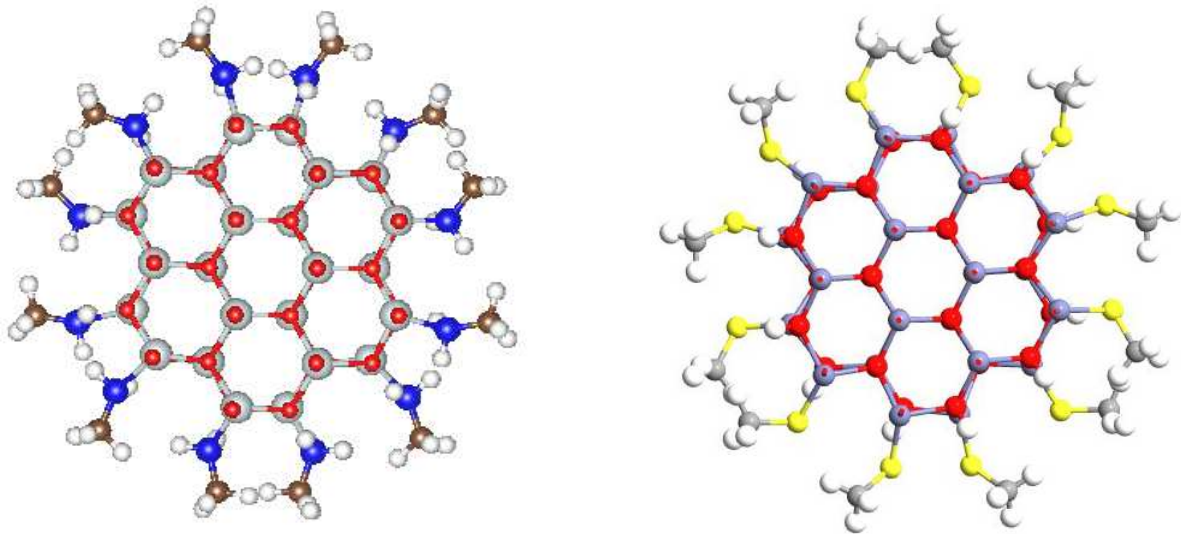
(a) Estrutura otimizada $ZnO(CH_3NH_2)$.(b) Estrutura otimizada $ZnO(CH_3SH)$.

Figura 32 – Átomos de zinco, oxigênio, carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre, são exibidos como azul claro, vermelho, cinza, branco, vermelho e amarelo respectivamente.

4.0.1 Densidade de estados e estrutura de bandas

Apresentamos nas Figuras 33, 34, 35 e 36 as DOS total e por átomo, calculadas para os NW's de ZnO com o funcional GGA-PBE, funcionalizados com as moléculas CH_3COOH , $CH_3PO_3H_2$, CH_3NH_2 e CH_3SH . Constatamos que todas as estruturas confirmam serem semicondutoras, porém apenas o NW funcionalizado com a molécula CH_3NH_2 , apresenta *gap* direto. Os demais NW's apresentam *gap* indireto, com o CBM no ponto Γ e o MBV no ponto A da IBZ. Os valores da E_g foram, 1,73 eV, 1,53 eV, 1,60 eV e 0,70 eV, para os NW's de ZnO funcionalizados, respectivamente. A partir da Fig. 33, é possível notar que a banda de valência, na faixa de energia entre -2 e 0 eV, a maior contribuição é referente aos orbitais dos átomos de O. Na região de energia entre -3 e -2 eV, existe uma pequena contribuição dos orbitais dos átomos de Zn, O e C, no qual ocorre uma hibridização. Na região de energia entre -4 e -3 eV, há uma contribuição expressiva dos orbitais dos átomos de C. Na região entre -4,5 e -4 eV, as principais contribuições são devidas aos orbitais dos átomos de Zn e C. Na região de -6 à -5 eV, há uma contribuição significativa dos orbitais dos átomos de Zn, O e C. Na região entre -6,8 e 6,3 eV ocorre as contribuições dos orbitais dos átomos de O, C e H. Por outro lado, na banda de condução, correspondente aos estados vazios, a maior contribuição é dos orbitais dos estados dos átomos de Zn, O e C.

Na Fig. 34 é apresentada a DOS total e parcial para o NW de ZnO dopado com a molécula $CH_3PO_3H_2$. É possível verificar que as maiores contribuições para a banda de valência é referente aos orbitais dos átomos C, H e P, na região entre -4 e -3 eV. Na região de energia entre -6 e -4 eV, as maiores contribuições são do Zn. A partir da Fig. 35,

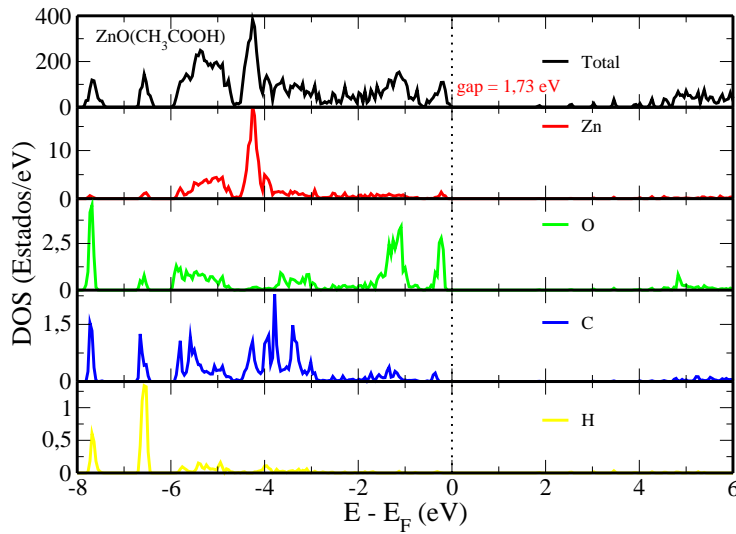


Figura 33 – DOS calculada do NW de ZnO funcionalizado, $ZnO(CH_3COOH)$, total e por átomo.

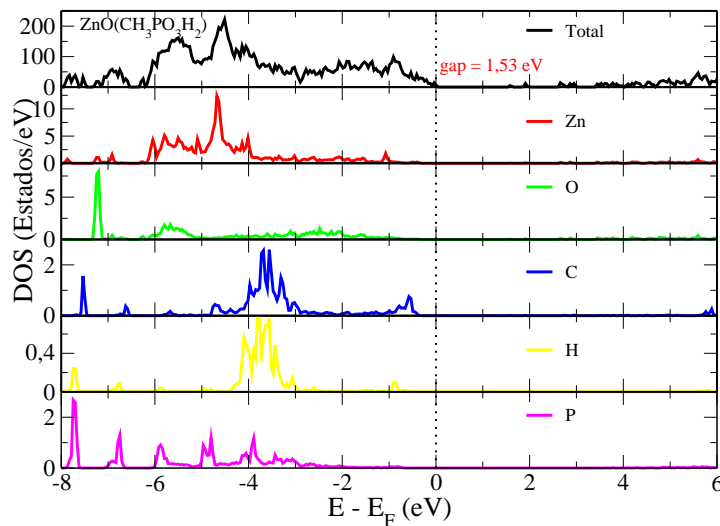


Figura 34 – DOS calculada do NW de ZnO funcionalizado, $ZnO(CH_3PO_3H_2)$, total e por átomo.

notamos uma contribuição significativa do O, para a faixa de energia desde a borda da banda de condução até -2,5 eV. Em seguida, a contribuição mais expressiva, é devido ao Zn, para a faixa de energia que vai de -5,8 à 4 eV. Na região estreita de energia, -7,2 à -7 eV, as contribuições mais significativas são devidas aos orbitais dos átomos C, N e H.

É apresentada na Fig. 36, a DOS total e parcial para o NW de ZnO, funcionalizado

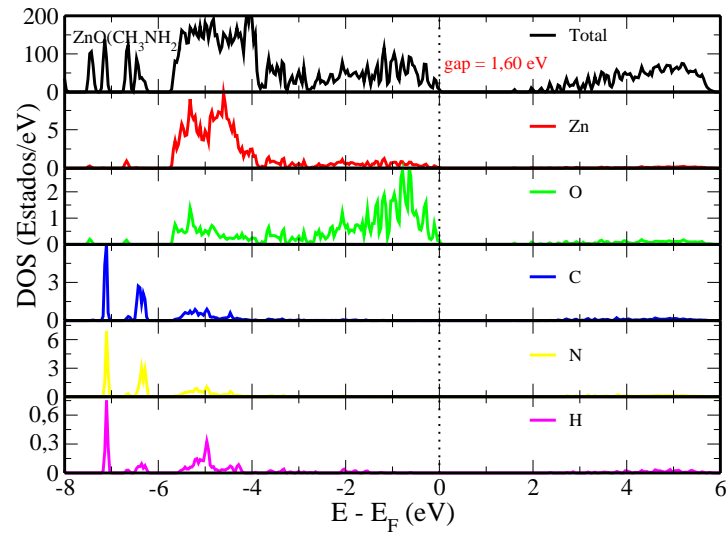


Figura 35 – DOS calculada do NW de ZnO funcionalizado, $ZnO(CH_3NH_2)$, total e por átomo.

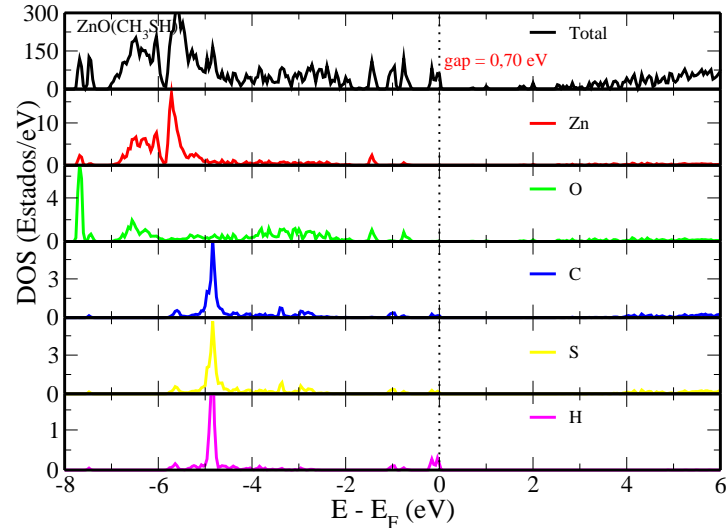


Figura 36 – DOS calculada do NW de ZnO funcionalizado, $ZnO(CH_3SH)$, total e por átomo.

com a molécula CH_3SH , aqui as principais contribuições para a banda de condução, são atribuídas aos orbitais dos átomos C, S e H, na região estreita de energia entre -5 e -4,7 eV, seguida pelo Zn, na faixa de energia de -6 à -5 eV e logo próxima à -7,5 eV, uma significativa contribuição dos orbitais do átomo de O.

As estruturas de bandas calculadas com o funcional GGA-PBE, são apresentadas

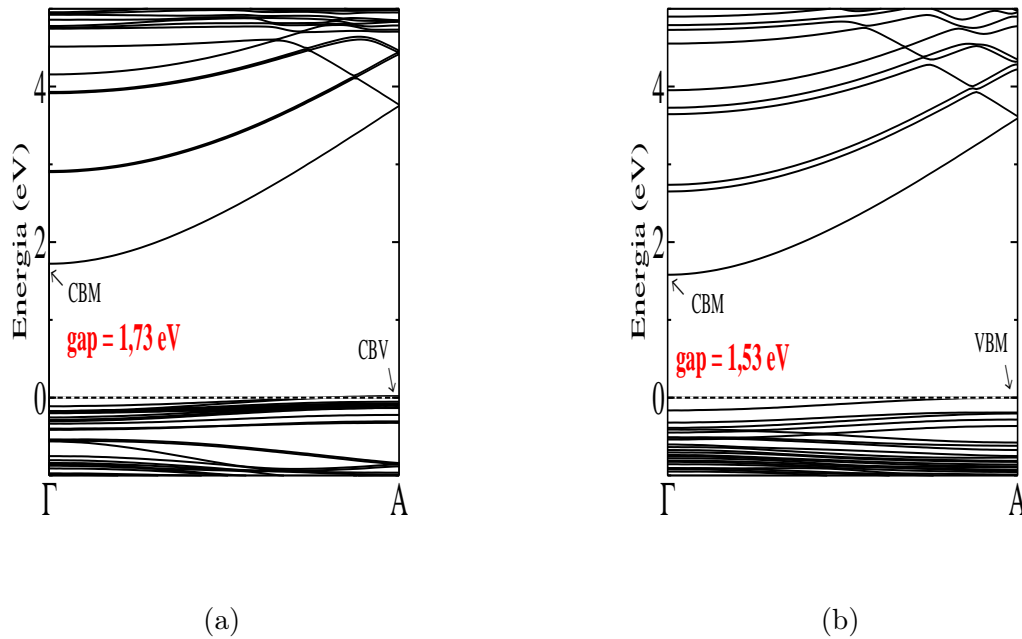


Figura 37 – Estrutura de bandas calculada dos nanofios, nas estrutura (a) $ZnO(CH_3COOH)$ e (b) $ZnO(CH_3PO_3H_2)$.

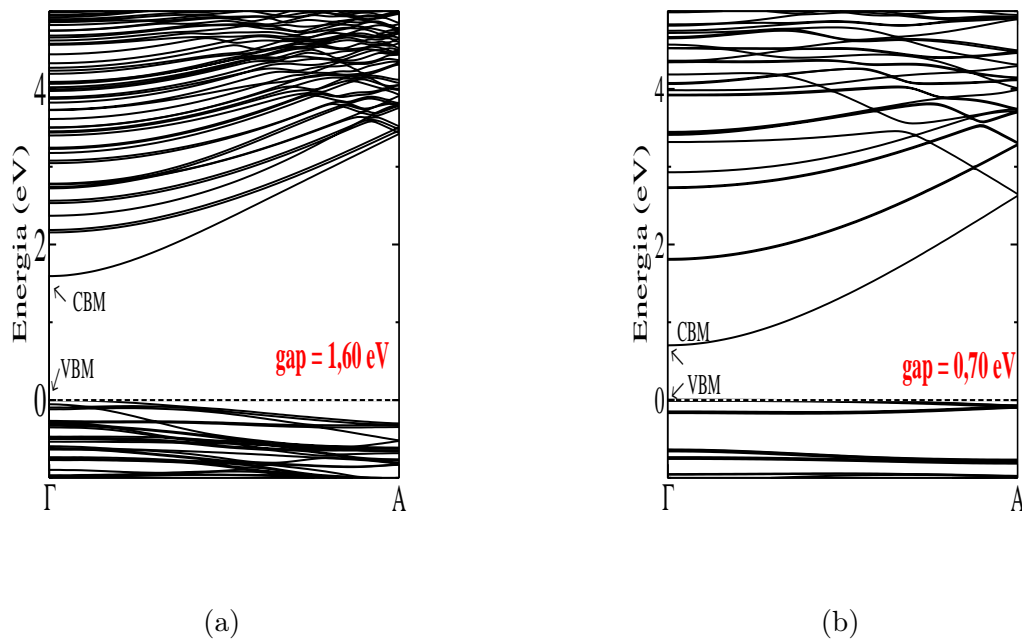


Figura 38 – Estrutura de bandas calculada dos nanofios, nas estrutura (a) $ZnO(CH_3NH_2)$ e (b) $ZnO(CH_3SH)$.

nas Figs. 37 e 38. As energias estão em uma faixa de -1 eV à 5 eV. A dispersão dos estados ocupados mais alta e dos estados vazios mais baixos, mostram que os NW's

são semicondutores de *gap* indireto na Fig. 37 e *gap* direto na Fig. 38. A estrutura $ZnO(CH_3SH)$ (Fig. 38a(a)), cujo *gap* é o de menor valor, apresenta uma menor dispersão das bandas de valência.

4.0.2 Propriedades ópticas dos nanofios de ZnO funcionalizados

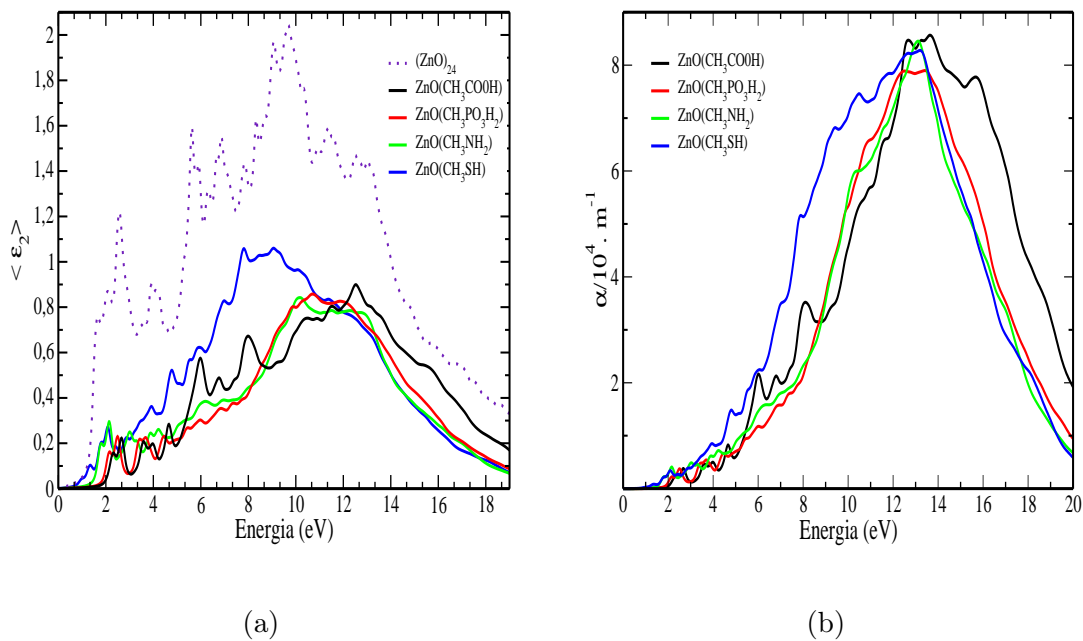


Figura 39 – Comparação entre as médias da parte imaginária da função dielétrica, comparados com NW puro (esquerda) $(ZnO)_{24}H_{24}$ e (direita) coeficiente de absorção dos NW's de ZnO funcionalizados.

A parte imaginária da função dielétrica ϵ_2 , para os NW's de ZnO funcionalizados com as moléculas CH_3COOH , $CH_3PO_3H_2$, CH_3NH_2 e CH_3SH , comparada com o NW de ZnO puro, é apresentada na Fig. 39(a). Para todos os NW's a intensidade de ϵ_2 foi reduzida quando comparados com o NW puro. As nossas simulações revelam que para os NW's analisados, o NW que apresenta o limiar da absorção com menor energia, é o NW, $ZnO(CH_3SH)$, com o valor de 0,3 eV, seguido pelo NW $ZnO(CH_3NH_2)$ com valor de 0,48 eV, enquanto que o NW $ZnO(CH_3PO_3H_2)$ 0,96 eV e para o NW $ZnO(CH_3COOH)$ o *gap* da absorção foi de 0,98 eV. Esses limiares de energia, são provenientes das transições entre os estados ocupados da borda da banda de valência para os estados vazios da banda de condução. Podemos identificar três picos mais significativos nos espectros da média da parte imaginária ϵ_2 , correspondentes às transições interbandas de seus níveis ocupados de mais baixas energias para os estados desocupados de mais altas energias. A partir da análise da Fig. 39(b), temos o espectro do coeficiente de absorção para os NW's funcionalizados. Para o NW $ZnO(CH_3SH)$, ocorrem absorção para excitações de baixa energia. Todos os

NW's investigados, a absorção vai crescendo gradativamente, até atingir seu ápice em cerca de 12,5 eV para os NW's $ZnO(CH_3PO_3H_2)$, $ZnO(CH_3NH_2)$ e $ZnO(CH_3SH)$, e 13,6 eV para o NW $ZnO(CH_3COOH)$. A partir de então todos diminuem a absorção, chegando a zero em cerca de 23 eV (faixa não apresentada nas figuras). Todos os NW's investigados, apresentam limiar de absorção na faixa do espectro UV e grande absorção na faixa do azul, demonstrando sérios candidatos a indústria de dispositivos nano-optoeletrônicos.

Na Fig. 40(b), exibimos a refletividade dos NW's de ZnO funcionalizados em função da frequência $R(\omega)$. Para facilitar a análise, apresentamos o mesmo resultado da refletividade, mas em função do comprimento de onda (Fig. 40(b)). Todos os NW's investigados, apresentam alta reflexão na região UV do espectro, em especial o NW $ZnO(CH_3SH)$, em que depois que atinge o máximo da reflexão, permanece refletindo, quase que constante na faixa de comprimento de onda de 91 à 158 nm. Por outro lado, os outros NW's logo que atingem o máximo da reflexão, têm seu ápice diminuindo gradativamente, mas as reflexões permanecem por toda a faixa do visível. A partir de 700 nm, a transparência é alta e a reflexão baixa.

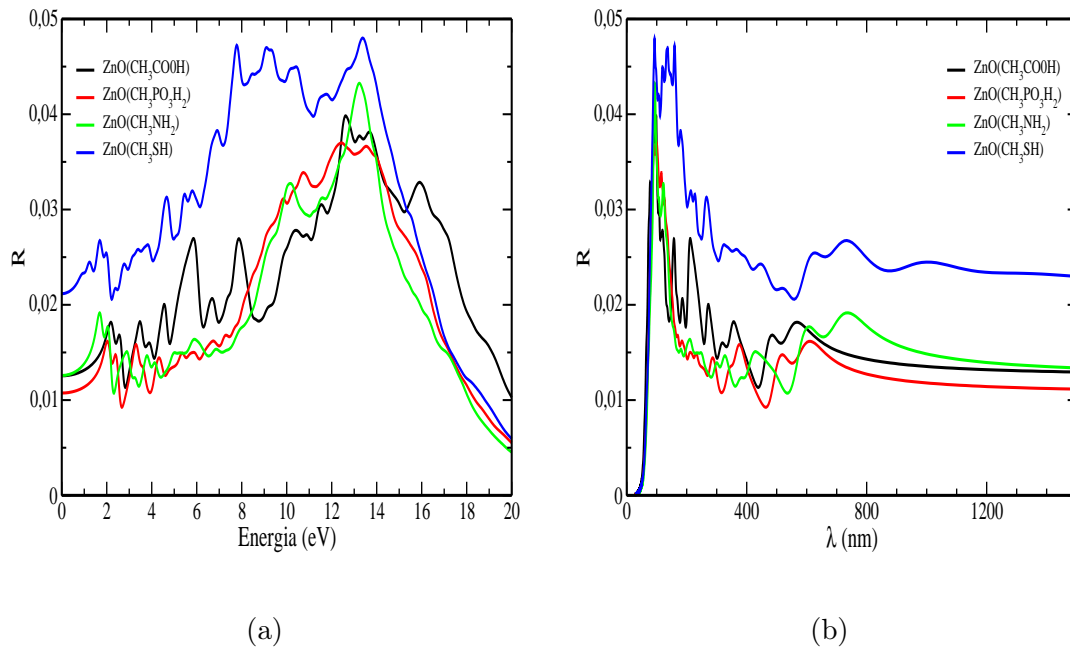


Figura 40 – Gráfico da refletividade R , em (a) função da energia em eV e em (b) função do comprimento de onda em nm.

Os índices de refração n são apresentados na Fig. 41. Os valores dos índices de refração, em função da energia em eV, para os NW's de ZnO funcionalizados com as moléculas CH_3COOH , $CH_3PO_3H_2$, CH_3NH_2 e CH_3SH são 1,25., 1,21., 1,25 e 1,34, respectivamente. Aqui em destaque o NW $ZnO(CH_3SH)$ que apresenta o maior valor para o índice de refração.

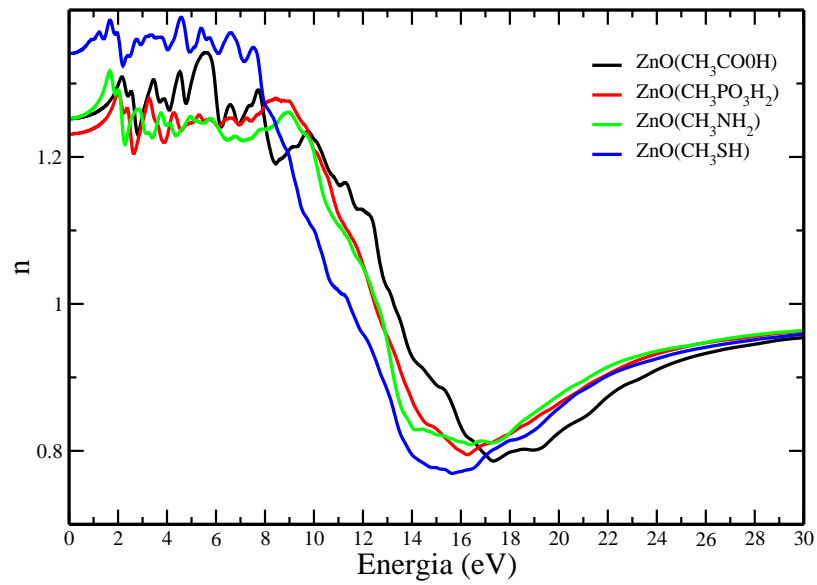


Figura 41 – Comparação entre os índices de refração n , para os fios de ZnO funcionalizados.

É cada vez mais intenso a necessidade de formas de energias renováveis para substituir os combustíveis fósseis. Com isso, formas de utilização do hidrogênio como combustível, têm recebido atenção especial [RUPP et al., 2016]. Extensos esforços têm sido dedicado à exploração de novos materiais bidimensionais (2D) com novas propriedades eletrônicas para aplicações futuras em dispositivos nanoeletrônicos, como circuitos lógicos. Neste capítulo usamos cálculos de primeiros princípios para investigar uma monocamada de Al_2C na sua forma primitiva e funcionalizada com átomos da série de não metais (N, P e S) e semimetal (B) em suas superfícies. Entre nossos principais resultados desse estudo, estão as densidades de estados (DOS), energia de adsorção, função trabalho e propriedades ópticas.

5.1 Propriedades estruturais e eletrônicas da monocamada Al_2C

De acordo com a definição de Allen [1989], a diferença de eletronegatividade entre o Al e C é 0,931. Uma vez que o *band gap* eletrônico geralmente aumenta com a diferença de eletronegatividade para compostos binários, monocamadas 2D Al_2C podem possuir um desejável *band gap* para aplicações em dispositivos eletrônicos ou optoeletrônicas [DAI et al., 2014].

A célula unitária da monocamada Al_2C consiste de dois átomos de Al e um átomo de C, sendo que cada átomo de C é ligado a quatro átomos de Al em um mesmo plano, formando a então chamada, estrutura carbono planar tetra coordenada (ptC). Sua geometria otimizada (Fig. 42), apresenta as constantes de rede $a = 5,06 \text{ \AA}$ e $b = 3,04 \text{ \AA}$, concordando com o resultado teórico de Li et al. [2014]. Na Fig. 42, apresentamos a supercélula construída a partir da expansão $3 \times 3 \times 1$ da célula unitária, na qual é representada pelo retângulo preto.

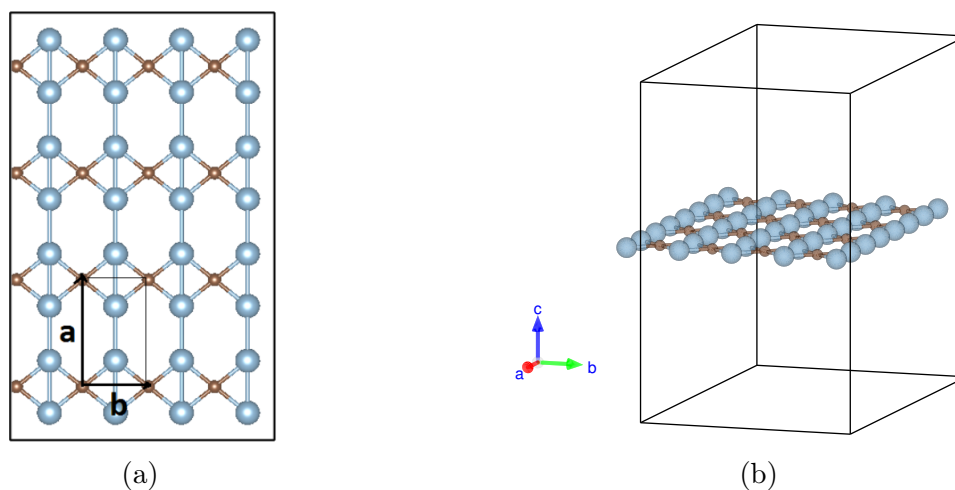


Figura 42 – Geometria otimizada da monocamada Al_2C (2D) e os vetores de rede \mathbf{a} e \mathbf{b} , em (a) perspectiva e no (b) centro da caixa. As esferas marrons representam átomos de carbono e as esferas azuis átomos de alumínio.

Nas Figuras 43, 44, 45 e 46 temos os resultados para as estruturas com os átomos N, P, S e B adsorvidos na superfície do Al_2C . Nestas geometrias os átomos, N, P, S e B, estão ligados a quatro átomos de carbono na monocamada e ao átomo de H. As esferas representadas nas cores, marrom, azul escuro, azul claro, roxo, amarelo e verde, correspondem a átomos de C, Al, N, P, S e B, respectivamente.

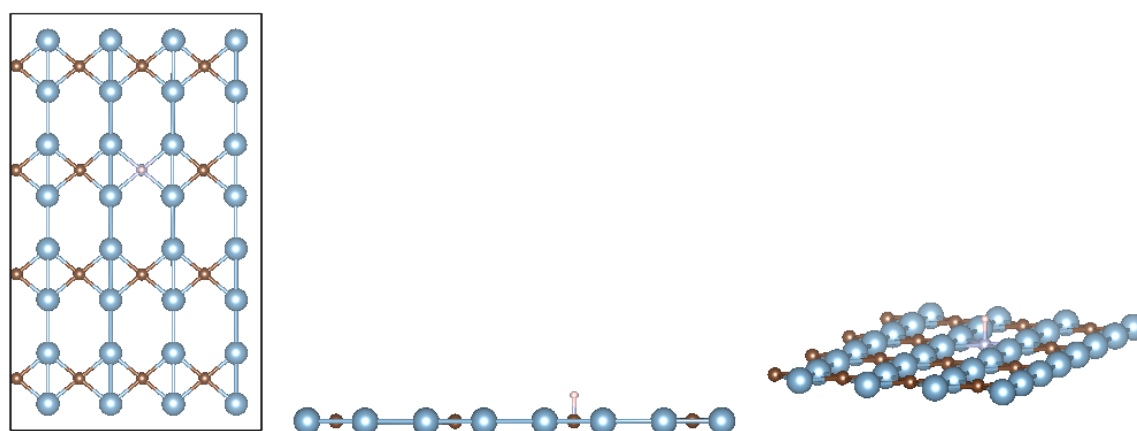


Figura 43 – Vista superior, lateral e em perspectiva, respectivamente, da estrutura Al_2CH : N.

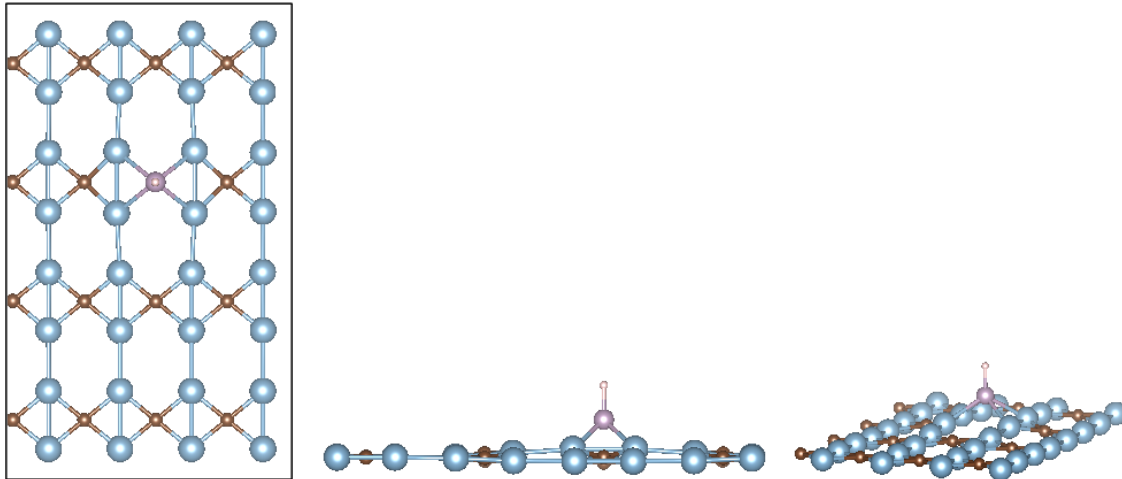


Figura 44 – Vista superior, lateral e em perspectiva, respectivamente, da estrutura Al_2CH : P .

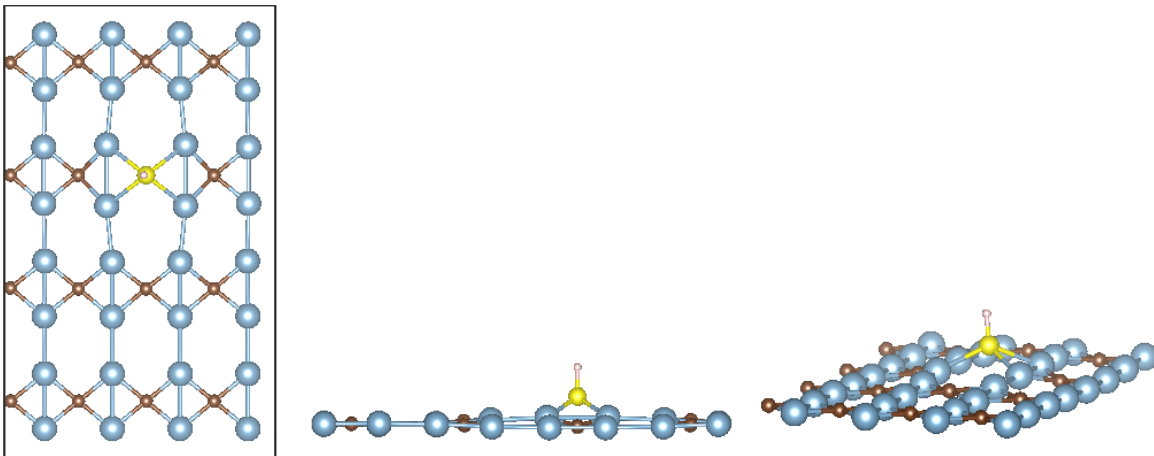


Figura 45 – Vista superior, lateral e em perspectiva, respectivamente, da estrutura Al_2CH : S .

5.2 Metodologia computacional para a monocamada Al_2C , pura e funcionalizada

As propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas da monocamada Al_2C pura e funcionalizada foram investigadas usando a teoria do funcional da densidade (DFT) [HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965], baseada na estrutura eletrônica, os cálculos foram implementados no código VASP [KRESSE; FURTHMÜLLER, 1996]. O método PAW [BLÖCHL, 1994; KRESSE; JOUBERT, 1999] foi usado para descrever os elétrons do núcleo, bem como a interação entre elétrons de valência e íons. A aproximação do gradiente generalizado (GGA), no formalismo de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) tem sido empregada como o funcional de troca e correlação [PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996] para obter as configurações das estruturas otimizadas. Através das estruturas otimizadas, determinamos as energias de adsorção, quando o átomo de H é adsorvido

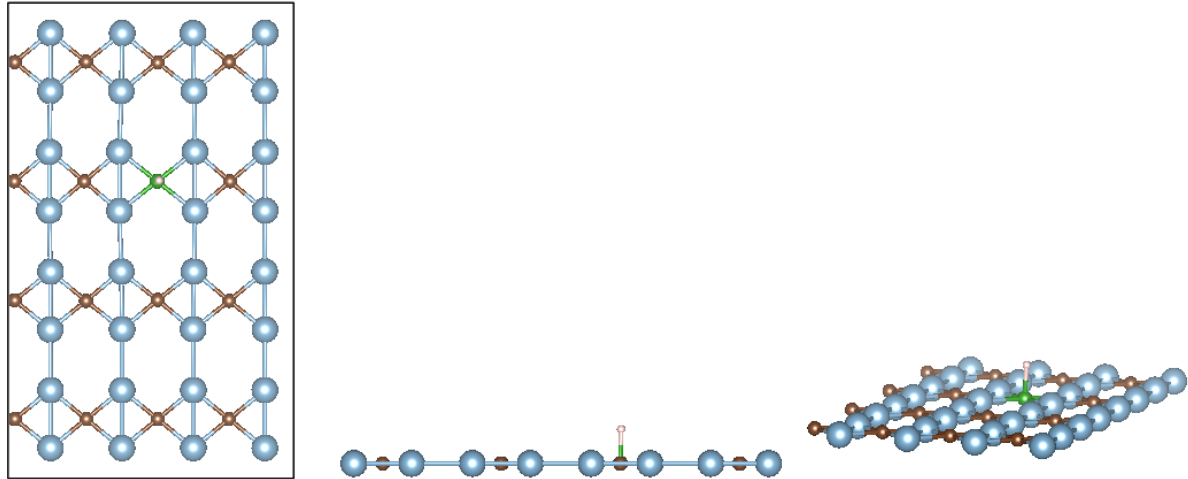


Figura 46 – Vista superior, lateral e em perspectiva, respectivamente, da estrutura $Al_2CH : B$.

sobre a monocamada pura e funcionalizada. Na sequência obtivemos os valores da função trabalho e das propriedades ópticas da monocamada Al_2C pura e funcionalizada. Foi usada uma malha de $5 \times 5 \times 1$ pontos K, na zona de Brillouin sob o esquema de Monkhorst-Pack [MONKHORST; PACK, 1976] para gerar os pontos K especiais. Os elétrons de valência são descritos por uma base de ondas planas definida com um corte de energia de 500 eV. Depois de obtidas as estruturas otimizadas, uma malha de $15 \times 15 \times 1$ pontos K, foi usada para determinar a DOS e as propriedades ópticas. A fim de evitar as interações entre as imagens periódicas de superfície, nós utilizamos um vácuo de 10 \AA perpendicular à superfície.

A partir da célula unitária otimizada, Sec. 5.1 Fig. 42, foi realizada uma expansão $3 \times 3 \times 1$, ao qual obtivemos uma supercélula com 48 átomos (sendo 32 átomos de Al, 16 de C). Todas as estruturas foram otimizadas até as forças de Hellmann-Feynman serem menores que $1, 10^{-5} \text{ eV / \AA}$.

5.2.1 Densidade de estados

Apresentamos a DOS total e parcial da monocamada Al_2C pura, na Fig. 47. A monocamada Al_2C , é semicondutora de *gap* indireto. Calculamos o *band gap* com funcional GGA-PBE e encontramos o valor de 0,60 eV, concordando com outros resultados teóricos [LI et al., 2014; DAI et al., 2014]. Apresentamos ainda nas Figs. 48 e 49 os resultados para a DOS total e parcial para as monocamadas Al_2C funcionalizadas. Verificamos que apenas a monocamada $Al_2CH : B$ é semicondutora com um modesto *gap* de 0,1 eV, enquanto as demais monocamadas apresentaram características de metal.

A partir da Fig. 47 é possível verificar que os orbitais dos átomos de Al e C, ocupam as faixas de energias de -6,59 à 0 eV. Verificamos que na região de mais baixas energias, existe as ocupações dos mesmos orbitais dos átomos de Al e C, na faixa de energia que

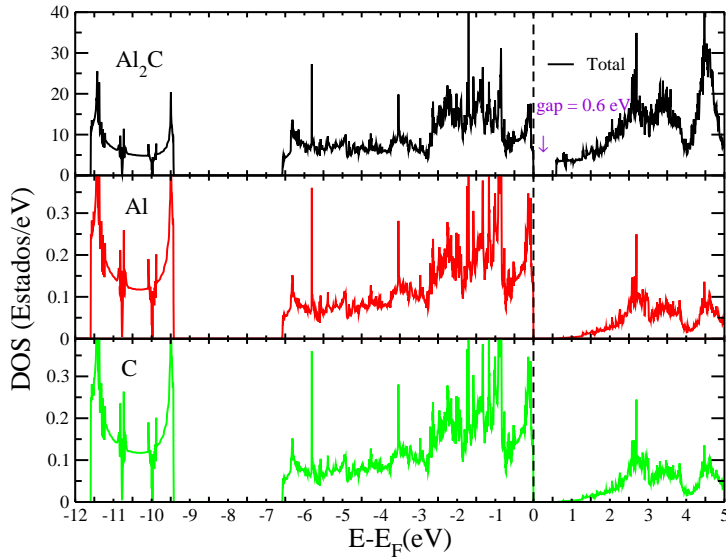


Figura 47 – DOS total e parcial para a monocamada Al_2C primitiva.

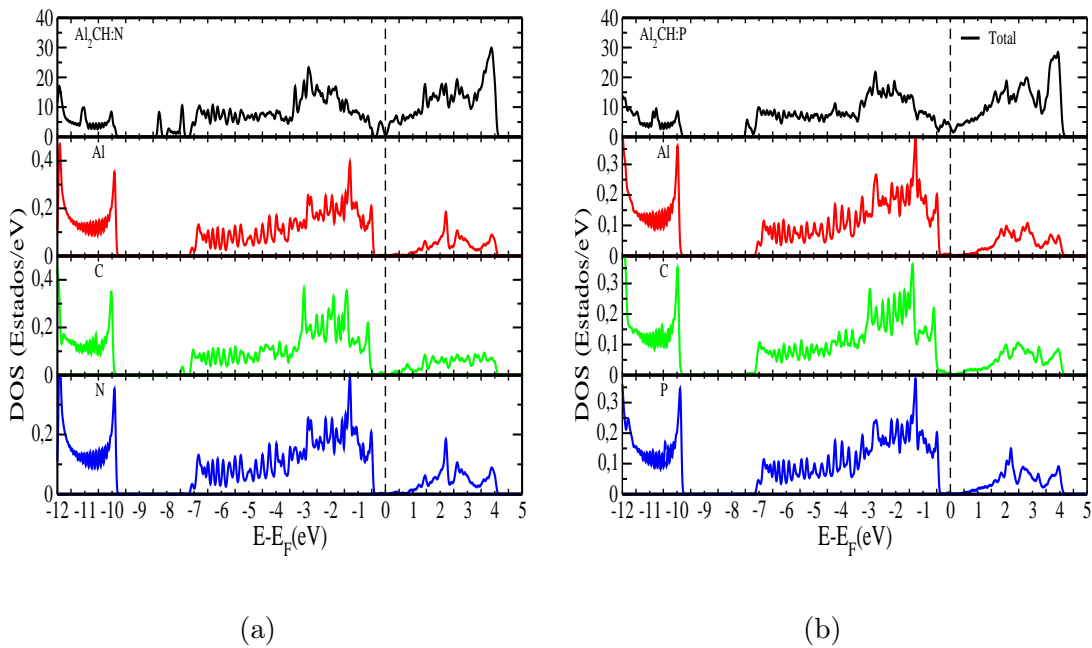


Figura 48 – DOS total e parcial para as estruturas (a) $Al_2CH : N$ e (b) $Al_2CH : P$.

vai de -11,61 eV à -9,32 eV. Analisando as Figs. 48 e 49, constatamos que a dopagem da monocamada Al_2C com átomos de N, P, S e B, faz com que os estados ocupados do Al e do C, sejam projetados para regiões de mais baixas energias, o que acarreta a diminuição do *gap* de energia e até mesmo a extinção dessas regiões proibidas, tornando a monocamada com características de metal.

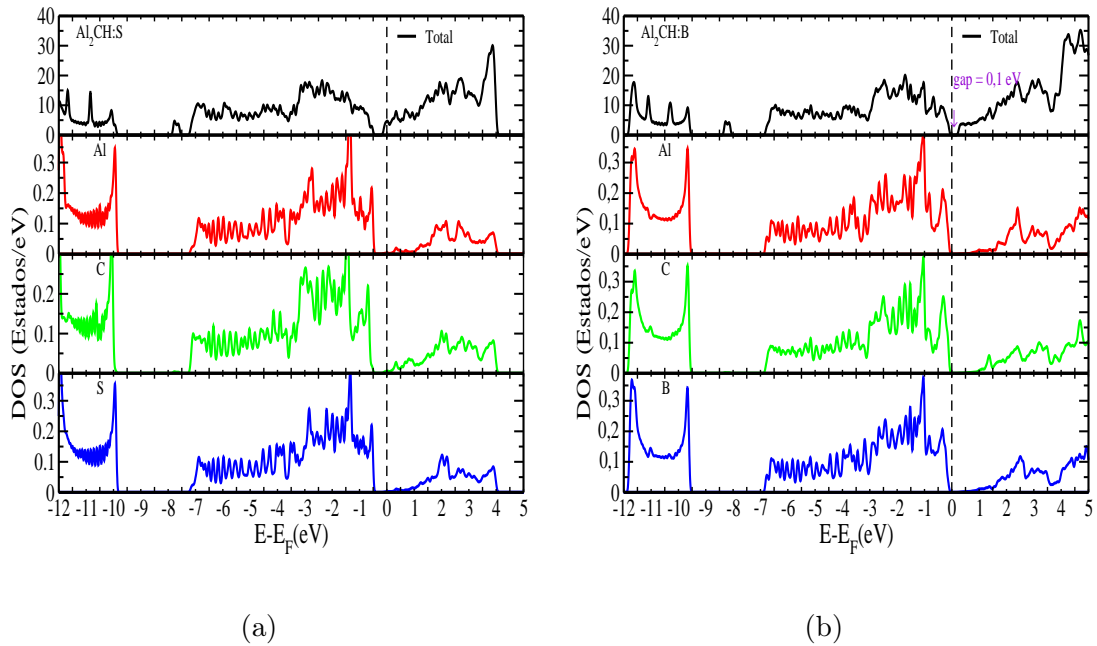


Figura 49 – DOS total e parcial, para as estruturas (a) $Al_2CH : S$ e estrutura (b) $Al_2CH : B$.

5.2.2 Adsorção

Apresentamos os resultados dos cálculos para a adsorção dos átomos de nitrogênio, fósforo, enxofre e boro, na superfície Al_2C . Na Tabela 5, mostramos as energias de adsorção calculadas com o funcional PBE.

Estrutura	Energia (eV)	Energia com H (eV)	E_Y^{ads}
Al_2CN	-241,816685	-244,345167	0,897911
Al_2CP	-237,781245	-240,198344	1,009294
Al_2CS	-236,911849	-239,345637	0,992605
Al_2CB	-236,632033	-241,357449	-1,299023

Tabela 5 – Valores de energia de adsorção por estrutura.

A energia de adsorção, E^{ads} , pode ser determinada usando a seguinte relação

$$E_Y^{ads} = E_T[sistema + Y] - E_T[sistema] - \frac{1}{2}E_T[Y] , \quad (5.1)$$

em que $E_T[sistema + Y]$ é a energia total da molécula Al_2C funcionalizada, com a molécula adsorvida, $E_T[sistema]$ é a energia total do Al_2C funcionalizado, sem a molécula adsorvida, e $E_T[Y]$ é a energia total da molécula ($Y = H_2$) isolada. De acordo com a Tab. 5, a menor energia de adsorção é obtida com a monocamada Al_2CB , por outro lado, a monocamada Al_2CP necessitou de maior energia para a que a molécula seja adsorvida.

Os valores das energias de adsorção calculadas podem ser usadas para a possível aplicação em processos de fotocatalise.

5.2.3 Função trabalho

Investigamos a função trabalho da monocamada Al_2C para possíveis aplicações em heterojunção. O comportamento de um material em uma heterojunção depende fortemente de sua função trabalho. Normalmente os lasers de diodos são do tipo heterojunção, ou seja, são formados a partir da união de dois materiais distintos. Comparamos a função trabalho da monocamada Al_2C pura e funcionalizada,

Expressamos a função trabalho W , na Sec. 5.2.3, da seguinte maneira

$$W = V_{vac} - E_F . \quad (5.2)$$

A energia de Fermi é obtida a partir de um cálculo autoconsistente envolvendo o estado fundamental da banda de valência da estrutura eletrônica. O potencial de vácuo V_{vac} , é calculado como o valor de limitação do potencial eletrostático na direção perpendicular à superfície a uma distância muito longe, de 10 Å para os sistemas aqui considerados. A Fig. 50 ilustra o perfil do potencial eletrostático ao longo de uma das direções perpendiculares à monocamada. Pode ser visto que na região central, o potencial atinge seu menor valor, é justamente nessa região que a monocamada está situada. Para pontos distantes da monocamada, vemos que o potencial apresenta valor mais estável, é essa a região onde foi tomada como V_{vac} . Comportamento esse do potencial evidenciando que o valor de 10 Å que utilizamos como vácuo é suficiente para evitar interações entre outras monocamadas. Vale notar, de acordo com a Tab. 6, que os valores calculados para a função trabalho para cada monocamada Al_2C situa-se na faixa de energia de 3,5 à 3,9 eV, está bem próxima do referido valor para o grafeno, 4,5 eV [GIOVANNETTI et al., 2008].

Estrutura	E_{Fermi} (eV)	E_{vac} (eV)	Função trabalho (eV)
Al_2C	-2,3889	1,1538	3,5427
$Al_2CH : N$	-2,0647	1,5672	3,6319
$Al_2CH : P$	-2,1144	1,5837	3,6981
$Al_2CH : S$	-2,0319	1,5854	3,6173
$Al_2CH : B$	-2,3341	1,5452	3,8793

Tabela 6 – Cálculo da função trabalho do Al_2C puro e funcionalizado, usando o funcional PBE: $Al_2CH : N$, $Al_2CH : P$, $Al_2CH : S$ e $Al_2CH : B$, respectivamente.

De acordo com a Figs. 48 e 49, a monocamada Al_2C ao ser funcionalizada, as monocamadas apresentam comportamento de metal, exceto para a monocamada $Al_2CH : B$ (Fig. 49b) em que apresenta comportamento de semiconductor. Desta maneira, constatamos que os valores da função trabalho para as monocamadas com características de metal possuem valores ligeiramente maiores que a monocamada com característica semicondutora,

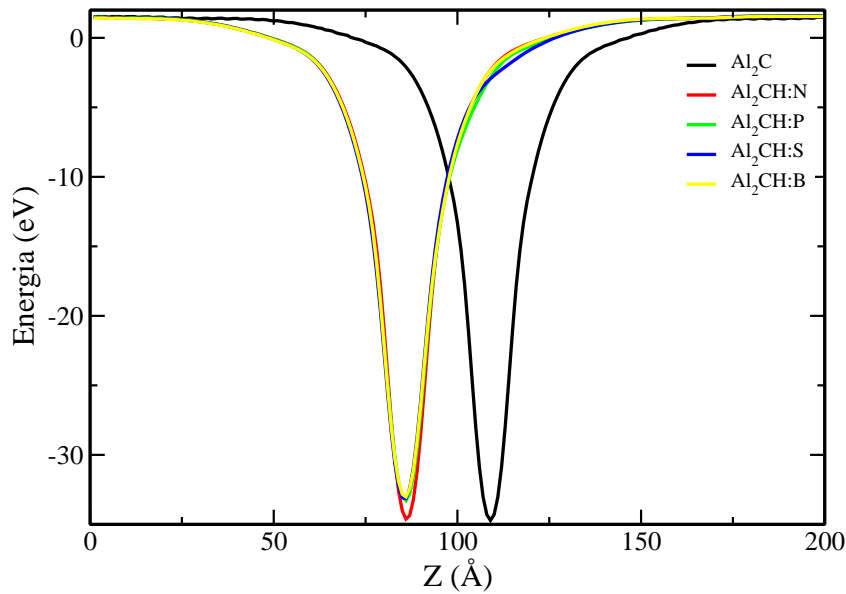


Figura 50 – Função trabalho para a monocamada Al_2C primitiva e funcionalizada.

de acordo com os valores da Tab. 6. Em outras palavras, o nível de Fermi do semiconductor está em um valor mais alto de energia que o nível de Fermi do metal.

5.2.4 Propriedades ópticas

A monocamada Al_2C apresenta uma estrutura carbono planar tetracoordenada (PTC), cuja estabilização é alcançada através da ligação de átomos de carbono à quatro átomos de alumínio eletropositivos, no mesmo plano. A monocamada Al_2C é um semiconductor de $gap = 0,60$ eV, conforme mostrado na Fig. 47. A fim de se investigar as propriedades ópticas dessa monocamada, consideramos a parte imaginária da função dielétrica, a qual é uma propriedade fundamental para se determinar as propriedades ópticas dos sólidos, em especial os sólidos semicondutores. No caso dessa monocamada, ela apresenta cinco componentes do tensor dielétrico¹, diferentes de zero, na qual as mais significativas são: ε_2^{xx} , ε_2^{yy} e ε_2^{zz} . Para efeito de cálculo, admitimos as médias das partes real e imaginária, da função dielétrica, respetivamente

$$\langle \varepsilon_1(\omega) \rangle = (\varepsilon_1^{xx}(\omega) + \varepsilon_1^{yy}(\omega) + \varepsilon_1^{zz}(\omega))/3, \quad (5.3)$$

$$\langle \varepsilon_2(\omega) \rangle = (\varepsilon_2^{xx}(\omega) + \varepsilon_2^{yy}(\omega) + \varepsilon_2^{zz}(\omega))/3. \quad (5.4)$$

As médias da parte imaginária da função dielétrica $\langle \varepsilon_2 \rangle$, calculadas com o funcional GGA-PBE para a monocamada Al_2C pura e funcionalizada, são apresentadas na Fig. 51a. As

¹ Apresentamos no Ap. A as vinte primeiras linhas calculadas com o funcional GGA-PBE para as componentes do tensor dielétrico.

energias estão em uma faixa de 0 à 10 eV. Apresentamos na Tab. 7 o limiar das energia onde representamos por E_0 . Os valores calculados foram 1,48 eV para a monocamada Al_2C e 0,32 eV para a monocamada funcionalizada, $Al_2CH : B$. As demais estruturas apresentaram valores iguais a zero para E_0 . Os valores de E_0 correspondem a valores de *gap* fundamental, no equilíbrio [BENNACER et al., 2015]. Para todas as monocamadas investigadas, a relação $n(0) = \sqrt{\varepsilon_1(0)}$, é satisfeita. Os valores calculados para ε_1 foram retirados a partir do gráfico da Fig. 52.

Na Fig. 51b é apresentado o coeficiente de absorção $\alpha(\omega)$, em uma faixa de energia que vai de 0 à 10 eV. Confirmando os cálculos da parte imaginária da função dielétrica ε_2 , vemos que apenas a monocamada pura Al_2C e a funcionalizada $Al_2CH : B$, apresentam *gap* de absorção de 0,60 eV e 0,30 eV, as demais monocamadas funcionalizadas, absorvem a partir do zero. A partir de 2,35 eV, todas as monocamadas investigadas têm um mesmo comportamento em relação ao coeficiente de absorção. Uma vez que todas apresentam um mesmo pico máximo de absorção em 4,1 eV, a partir de então ambas apresentam um decréscimo da absorção.

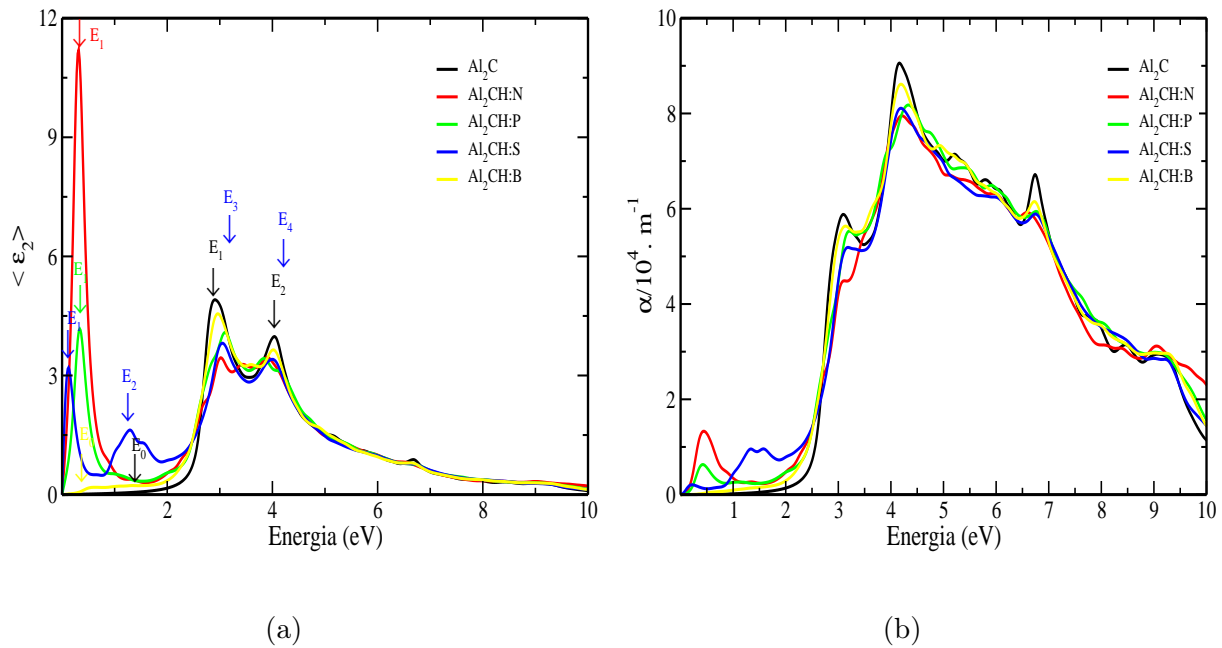


Figura 51 – Comparação entre as médias da parte imaginária da (esquerda) função dielétrica e (direita) coeficiente de absorção da monocamada Al_2C pura e funcionalizada.

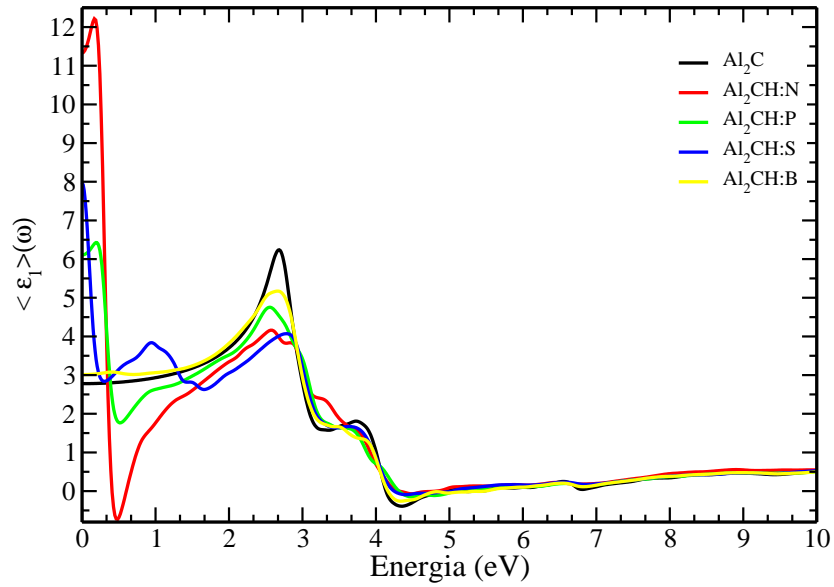


Figura 52 – Parte real da função dielétrica para a monocamada Al_2C primitiva e funcionalizada.

Estrutura	E_0 (eV)	E_1 (eV)	E_2 (eV)	E_3 (eV)	E_4 (eV)	$\langle \epsilon_1 \rangle(0)$	$n(0)$
Al_2C	1,48	2,91	4,01	—	—	2,81	1,67
$Al_2CH : N$	0	0,29	3,02	3,95	—	11,38	3,37
$Al_2CH : P$	0	0,32	3,10	3,87	—	6,12	2,47
$Al_2CH : S$	0	0,12	1,24	3,03	3,98	7,92	2,81
$Al_2CH : B$	0,32	2,97	4,02	—	—	3,02	1,73

Tabela 7 – Cálculo dos picos da média da parte imaginária da função dielétrica ϵ_2 , $\epsilon_1(0)$ e correspondente $n(0)$, da monocamada Al_2C pura e funcionalizada, usando o funcional PBE: $Al_2CH : N$, $Al_2CH : P$, $Al_2CH : S$ e $Al_2CH : B$, respectivamente.

Conclusões

Neste trabalho foi realizado um estudo teórico, via cálculos *ab-initio*, das propriedades optoeletrônicas do cristal de óxido de zinco (ZnO). Os cálculos são baseados na teoria do funcional da densidade com o uso do funcional de troca e correlação GGA-PBE e o potencial TB-mBJ. Investigamos ainda nanoestruturas de ZnO com o funcional GGA-PBE.

Apresentamos nossos resultados para a investigação da monocamada de Al_2C na sua forma primitiva e funcionalizada com átomos da série de não metais (N, P e S) e semimetal (B) em suas superfícies.

Os cálculos da estrutura eletrônica foram comparados com outros resultados teóricos obtidos na literatura e resultados experimentais. No que se refere ao *band gap* do ZnO *bulk*, o valor obtido com o método TB-mBJ concorda com o valor experimental. Nossos cálculos da função dielétrica comprovam que o ZnO *bulk*, absorve na faixa do espectro UV, e portanto corrobora sua aplicabilidade em dispositivos optoeletrônicos.

No que concerne aos nanofios de ZnO, encontramos que o decréscimo do diâmetro dos NW's induz os efeitos de confinamento quântico e eleva significativamente o mínimo da banda de condução (CBM). Observamos que o *band gap* é dependente do diâmetro do NW puro e um aumento acentuado do *band gap* dos NW's, quando comparados com o ZnO *bulk*. Todos os NW's puros são semicondutores de *gap* direto, o que tornam eficientes nas transições ópticas. Por outro lado, os NW's passivados com o átomo de H, são semicondutores de *gap* indireto. Todos os nanofios passivados, P1 e P2, apresentam limiar de absorção na faixa do espectro visível e seguem absorvendo na vasta faixa do UV. Nossos resultados revelaram ainda que os nanofios de estrutura triangular, apresentam mais transições ópticas e os picos da parte imaginária da função dielétrica dos nanofios passivados P1 e P2, são maiores do que os nanofios não passivados, N1 e N2. Por outro lado, para as estruturas do nanofios hexagonal, o comportamento oposto é observado, isto é, seus picos diminuem quando os nanofios são passivados. As análises dos NW's de ZnO com o funcional GGA-PBE, funcionalizados com as moléculas CH_3COOH ,

$CH_3PO_3H_2$, CH_3NH_2 e CH_3SH , apresentam o comportamento semicondutor porém apenas o NW funcionalizado com a molécula CH_3NH_2 apresenta *gap* direto. Mostramos que ao funcionalizar o NW de ZnO com essas moléculas modificamos as suas propriedades. Verificamos que as estruturas funcionalizadas com as moléculas CH_3COOH , $CH_3PO_3H_2$ e CH_3NH_2 apresentam valores de *band gap* maiores que o ZnO *bulk*, com exceção do NW funcionalizado com a molécula CH_3SH , na qual o *gap* calculado é menor para o nanofio se comparado ao seu homólogo *bulk*.

Nossos cálculos para a refletividade dos nanofios de ZnO funcionalizados em função da frequência $R(\omega)$, revelam para todos os NW's investigados, alta reflexão na região UV do espectro. Em especial o NW $ZnO(CH_3SH)$, mostra que após o máximo da reflexão ser atingida, ela permanece refletindo, quase que constante na faixa de comprimento de onda de 91 à 158 nm. Por outro lado, os demais NW's, logo que atingem o máximo da reflexão, têm seu ápice diminuindo gradativamente, mas as reflexões permanecem por toda a faixa do visível. A partir de 700 nm, o nanofio torna-se transparente.

Nossos resultados mostram que a monocamada Al_2C pura é semicondutora de *gap* estreito, com $E_g = 0,60$ eV. Ao funcionaliza-la com átomos de N, P, S e B, as monocamadas apresentam características metálicas, com exceção da monocamada funcionalizada com o átomo de B, na qual revela um estreito *gap* de 0,1 eV.

As energias de absorção calculadas para a monocamada Al_2C revelam que a mesma, a princípio, não é promissora para aplicação nas atividades de fotocatalise, devido ao fato que as energias de adsorção calculadas são muito maiores que os valores considerados ideais até o momento, que é de $\sim -0,24$ eV.

As monocamadas pura e funcionalizadas absorvem em toda a região do UV, o que demonstra que elas são promissoras para aplicações em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos.

Por fim, é importante mencionar que os nossos estudos teóricos ajudam a viabilizar a realização experimental e possibilitam novas investigações desses nanomateriais como uma possível aplicação da monocamada Al_2C em dispositivos de heterojunção, como por exemplo, em diodo laser.

Perspectivas e Trabalhos futuros

Com base no trabalho desenvolvido e nossos principais resultados, diversas vertentes de trabalhos futuros podem ser desenvolvidos. Ao se constatar que os nanofios passivados com átomos de H não sofrem efeitos de confinamento quântico, nanofios de ZnO podem ser sintetizados em laboratórios para projetos no desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos. Uma vez confirmado que os NW's de ZnO investigados, tem seu limiar de absorção na faixa do azul do espectro visível e permanecem absorvendo por uma grande faixa do UV.

Futuros trabalhos com a monocamada Al_2C podem ser realizados através da adsorção das mesmas moléculas mas agora com o átomo de O e comparados os resultados com a adsorção da molécula de H na monocamada após a adsorção das moléculas. Essa pesquisa pode impulsionar a possível aplicação da monocamada em construção de células solares e estudos de fotocatalise.

Apêndices

Componentes do tensor dielétrico

A baixo apresentamos os valores das componentes do tensor dielétrico da parte imaginária utilizados para os cálculos das propriedades ópticas das estruturas investigadas na presente tese. São apresentadas apenas as 20 primeiras linhas, em um total de 210 linhas, para efeito de simplificação. A Tab. 8 refere-se aos cálculos para o ZnO *bulk* e a Tab. 9 refere-se aos cálculos para a monocamada Al_2C .

Tabela 8 – Parte imaginária da função dielétrica em função da frequência (partícula independente, sem efeito de campo local), calculada para o ZnO *bulk*.

E(ev)	X	Y	Z	XY	YZ	ZX
0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
0,562301	0,004412	0,004412	0,004547	0,000000	0,000000	0,000000
1,124603	0,009925	0,009925	0,010175	0,000000	0,000000	0,000000
1,686904	0,019064	0,019064	0,019246	0,000000	0,000000	0,000000
2,249206	0,045036	0,045036	0,042750	0,000000	0,000000	0,000000
2,811507	0,440160	0,440160	0,376277	0,000000	0,000000	0,000000
3,373809	0,658728	0,658728	0,658516	0,000000	0,000000	0,000000
3,936110	0,764476	0,764476	0,744443	0,000000	0,000000	0,000000
4,498412	0,766825	0,766824	0,839999	0,000000	0,000000	0,000000
5,060713	0,752979	0,752979	0,799917	0,000000	0,000000	0,000000
5,623015	0,805791	0,805790	0,837716	0,000000	0,000000	0,000000
6,185316	0,913991	0,913990	1,021153	0,000000	0,000000	0,000000
6,747617	1,033564	1,033563	1,148372	0,000000	0,000000	0,000000
7,309919	1,141397	1,141397	1,227496	0,000000	0,000000	0,000000
7,872220	1,516179	1,516178	1,384979	0,000000	0,000000	0,000000
8,434522	1,838716	1,838715	2,008475	0,000000	0,000000	0,000000
8,996823	1,816864	1,816862	1,847916	0,000000	0,000000	0,000000
9,559125	1,654781	1,654779	1,901650	0,000000	0,000000	0,000000
10,121426	1,640320	1,640319	1,991783	0,000000	0,000000	0,000000
10,683728	1,951929	1,951927	2,195969	0,000000	0,000000	0,000000
11,246029	2,454054	2,454052	1,959903	0,000000	0,000000	0,000000

Tabela 9 – Parte imaginária da função dielétrica em função da frequência (partícula independente, sem efeito de campo local), calculada para a monocamada Al_2C .

E(ev)	X	Y	Z	XY	YZ	ZX
0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
0,133068	3,365460	4,531596	0,001400	-0,001372	-0,000108	0,000028
0,266136	2,932505	4,147670	0,003384	-0,001642	-0,000132	0,000025
0,399204	4,023341	2,304642	0,005839	-0,001129	-0,000104	0,000247
0,532273	3,567280	1,248539	0,006603	-0,000115	-0,000068	0,000432
0,665341	2,155923	0,667538	0,008973	0,000124	-0,000038	0,000365
0,798409	1,357340	0,438517	0,016319	0,000124	-0,000019	0,000225
0,931477	1,250803	0,385876	0,026762	0,000113	-0,000011	0,000131
1,064545	2,188898	0,440714	0,035136	0,000148	-0,000015	0,000054
1,197613	4,800887	0,550916	0,040342	0,000290	-0,000023	-0,000390
1,330681	4,725639	0,744127	0,046455	0,000250	-0,000050	-0,000176
1,463750	2,723033	0,837914	0,053577	-0,000071	-0,000041	0,000104
1,596818	1,608916	1,075888	0,058210	-0,000101	-0,000043	0,000169
1,729886	1,325416	1,842440	0,061650	-0,000073	-0,000077	0,000140
1,862954	1,491095	2,643246	0,065566	-0,000053	-0,000099	0,000044
1,996022	1,368984	3,275398	0,069786	0,000280	-0,000090	0,000014
2,129090	1,113877	3,816478	0,074248	0,000520	-0,000091	0,000024
2,262158	1,005309	3,776404	0,080600	0,000294	-0,000085	0,000069
2,395226	1,014450	3,907449	0,091061	0,000198	-0,000070	0,000119
2,528295	1,320231	4,410398	0,107079	0,000245	-0,000083	0,000170
2,661363	2,183744	4,161421	0,124055	0,000235	-0,000047	0,000248

O óxido de zinco *bulk* - testes de convergência

Os testes de convergência foram realizados a partir da célula unitária do ZnO Fig. 12a, na estrutura wurtzita. Para a obtenção do valor da energia de corte, foi necessário utilizar um valor inicial para o parâmetro de rede do sistema, sendo este o valor do parâmetro de rede experimental do óxido de zinco, 3,25 Å. Na Fig. 53 é apresentado o comportamento da energia total em função na energia de corte E_{cut} para o ZnO *bulk*, utilizando uma malha 9 x 9 x 7 de pontos k na primeira zona de Brillouin. Da Fig. 53

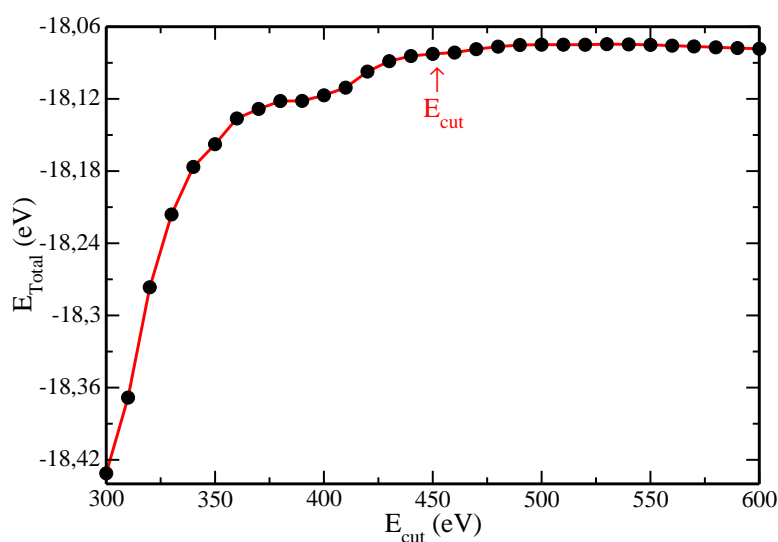


Figura 53 – Curva da energia total para o ZnO *bulk* em função da energia de corte, E_{cut} . Em destaque, a energia de corte estabelecida para os cálculos.

pode-se observar que a energia total oscila para valores de energias menores que 400 eV. Entretanto, para valores de energia maiores que 450 eV a energia total apresenta um comportamento quase que constante com o aumento da energia. Assim, admitimos que a energia total convergiu para um valor de energia de corte de 450 eV.

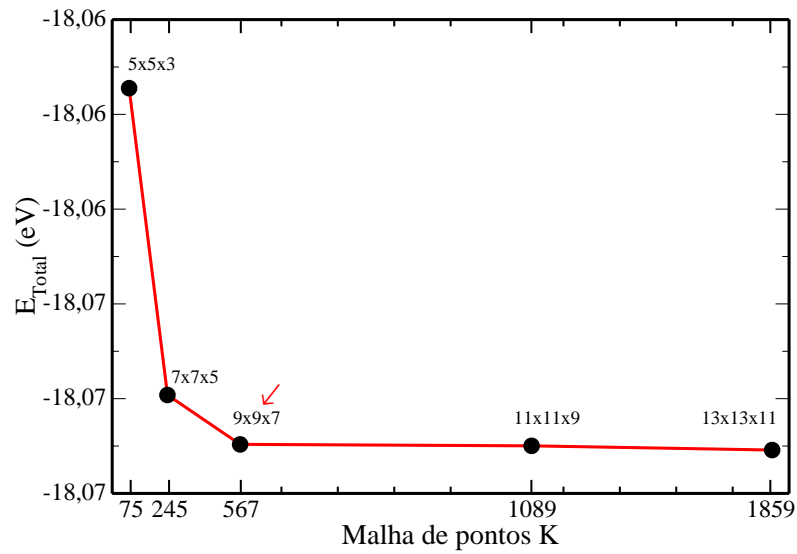


Figura 54 – Curva da energia total em função da malha de pontos k. Em destaque a malha de pontos k estabelecida para os cálculos.

A Fig. 54 mostra o comportamento da energia total em função do número de pontos k para a energia de corte de 450 eV. Analisando a figura, vemos que a energia converge para um número de pontos k igual a 9 x 9 x 7.

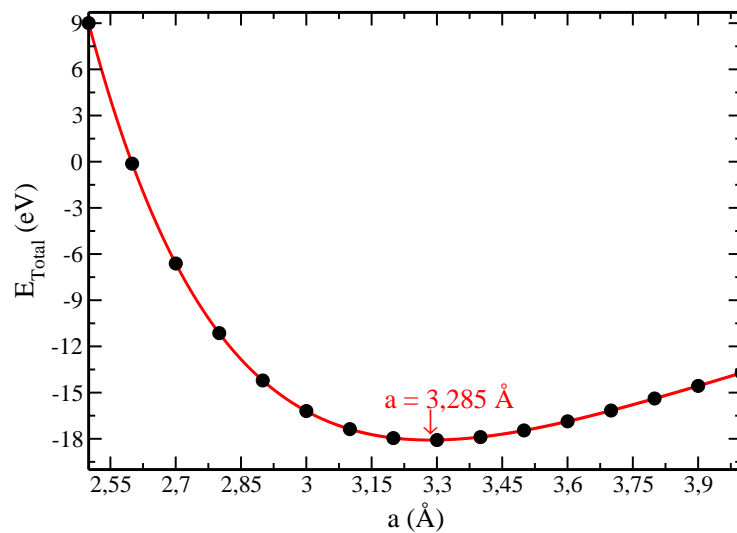


Figura 55 – Curva da energia total em função do parâmetro de rede. Em destaque o parâmetro de rede estabelecido para os cálculos.

Na sequência, com as convergências da energia de corte e pontos k, sendo a energia

de corte igual a 450 eV e 9 x 9 x 7, a malha de pontos k. Podemos então avaliar o comportamento da energia total em função da variação do parâmetro de rede do ZnO *bulk*.

A partir da análise da Fig. 55, verificou-se que o parâmetro de rede associado ao mínimo de energia total foi de 3,285 Å. Este resultado está em boa concordância com resultados reportados na literatura, de acordo com a Tabela 2, da Seção 2.1.

Referências

- ALLEN, L. C. Electronegativity is the average one-electron energy of the valence-shell electrons in ground-state free atoms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 111, n. 25, p. 9003–9014, 1989. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ja00207a003>>. Citado na página 58.
- ALS-NIELSEN, D. M. J. **Elements of Modern X ray Physics**. 1. ed. John Wiley & Sons, 2001. ISBN 0471498572,9780471498575. Disponível em: <<http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=3247C74D4997AEBEBDD4ED08F9E0B34C>>. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 19.
- BARNARD, A.; XIAO, Y.; CAI, Z. Modelling the shape and orientation of ZnO nanobelts. **Chemical Physics Letters**, v. 419, n. 4–6, p. 313 – 316, 2006. ISSN 0009-2614. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261405018737>>. Citado na página 40.
- BECKE, A. D.; JOHNSON, E. R. A simple effective potential for exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v. 124, n. 22, 2006. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/124/22/10.1063/1.2213970>>. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 18.
- BECKE, A. D.; ROUSSEL, M. R. Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model. **Phys. Rev. A**, American Physical Society, v. 39, p. 3761–3767, Apr 1989. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.39.3761>>. Citado na página 17.
- BENNACER, H. et al. Electronic and optical properties of GaInX₂ (X=As, P) from first principles study. **Indian Journal of Pure e Applied Physics**, v. 53, p. 181–189, Mar 2015. Citado na página 66.
- BLOCHL, P. E. Projector augmented-wave method. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 50, p. 17953–17979, Dec 1994. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.17953>>. Citado 3 vezes nas páginas 24, 25 e 60.
- BLOCHL, P. E.; JEPSEN, O.; ANDERSEN, O. K. Improved tetrahedron method for brillouin-zone integrations. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 49, p. 16223–

16233, Jun 1994. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.49.16223>>. Citado na página 28.

BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. **Ann. der Phys.** (4), Johann Ambrosius Barth, Leipzig, v. 84, p. 457–484, 1927. ISSN 0003-3804. Citado na página 7.

CAPELLE, K. A bird's-eye view of density-functional theory. **Brazilian Journal of Physics**, SciELO, v. 36, 2006. Disponível em: <<http://gen.lib.rus.ec/scimag/index.php?s=10.1590/S0103-97332006000700035>>. Citado na página 9.

CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. **Phys. Rev. Lett.**, v. 45, p. 566–569, 1980. Citado na página 15.

CLARK, S. J. et al. First principles methods using castep. **Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials**, v. 220, n. 5/6, p. 567–570, 2005. Citado na página 33.

DAI, J. et al. Al_xC monolayer sheets: Two-dimensional networks with planar tetracoordinate carbon and potential applications as donor materials in solar cell. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 5, n. 12, p. 2058–2065, 2014. PMID: 26270493. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/jz500674e>>. Citado 3 vezes nas páginas 3, 58 e 61.

DELIN, A. et al. Full-potential optical calculations of lead chalcogenides. **International Journal of Quantum Chemistry**, John Wiley e Sons, Inc., v. 69, n. 3, p. 349–358, 1998. ISSN 1097-461X. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-461X\(1998\)69:3<349::AID-QUA13>3.0.CO;2-Y](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-461X(1998)69:3<349::AID-QUA13>3.0.CO;2-Y)>. Citado na página 30.

(EDS.), D. A. P. D. **Hans Hellmann: Einführung in die Quantenchemie: Mit biografischen Notizen von Hans Hellmann jr.** 1. ed. Springer Spektrum, 2015. ISBN 978-3-662-45966-9, 978-3-662-45967-6. Disponível em: <<http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=E789DF717013911A4B6AA9A1F20F561B>>. Citado na página 26.

ELHAMRA, F.; LAKEL, S.; MERADJI, H. Pressure effect on the structural, electronic, optical and elastic properties of zn_{0.75}be_{0.25}o from first-principles calculations. **Optik - International Journal for Light and Electron Optics**, v. 127, n. 4, p. 1754 – 1761, 2016. ISSN 0030-4026. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0030402615016538>>. Citado na página 33.

ELLMER, A. K. K. **Transparent Conductive Zinc Oxide: Basics and Applications in Thin Film Solar Cells.** 1. ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008. (Springer Series in Materials Science 104). ISBN 978-3-540-73611-0, 978-3-540-73612-7. Disponível em: <<http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=9C6AD39C3B0E41E3A09ED4CECDA00EA3>>. Citado na página 2.

FEYNMAN, R. P. Forces in molecules. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 56, p. 340–343, Aug 1939. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.56.340>>. Citado na página 26.

FOX, M. **Optical properties of solids.** 1. ed. Oxford University Press, 2001. (Oxford master series in condensed matter physics). ISBN 9780198506126, 0-19-850612-0, 0198506139. Disponível em: <<http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=3721A0789B2F3BEC8998C5098A17C9B6>>. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 29.

- FU-CHUN, Z. et al. First-principles study of the electronic and optical properties of ZnO nanowires. **Chinese Physics B**, v. 18, n. 6, p. 2508, 2009. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/1674-1056/18/i=6/a=065>>. Citado na página 33.
- GEVAUX, D. Semiconductor lasers: Quantum wells meet nanowires. **Nat Photon**, American Physical Society, v. 2, p. 1749–4885, Out 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nphoton.2008.190>>. Citado na página 50.
- GIOVANNETTI, G. et al. Doping graphene with metal contacts. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 101, p. 026803, Jul 2008. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.101.026803>>. Citado na página 64.
- GOLDBERGER, J. et al. ZnO nanowire transistors. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 1, p. 9–14, 2005. PMID: 16850973. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/jp0452599>>. Citado na página 40.
- GORI, P. et al. Optical spectra of ZnO in the far ultraviolet: First-principles calculations and ellipsometric measurements. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 81, p. 125207, Mar 2010. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.125207>>. Citado 3 vezes nas páginas 14, 37 e 38.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Phys. Rev.**, v. 136, p. B864–B871, 1964. Citado 3 vezes nas páginas 8, 9 e 60.
- IHN, T. **Semiconductor Nanostructures: Quantum states and electronic transport**. Oxford University Press, USA, 2010. ISBN 019953442X,9780199534425. Disponível em: <<http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=3AEAD980DB5907B6942F0D9B600E89A5>>. Citado na página 19.
- JAFFE, J. E. et al. LDA and GGA calculations for high-pressure phase transitions in ZnO and MgO. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 62, p. 1660–1665, Jul 2000. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.62.1660>>. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 33.
- KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. 7. ed. Wiley, 1995. ISBN 9780471111818,0471111813. Disponível em: <<http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=38F5FB11FC51F56AC41DE04150797119>>. Citado na página 20.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 140, p. A1133–A1138, Nov 1965. Citado 3 vezes nas páginas 9, 10 e 60.
- KOLLER, D.; TRAN, F.; BLAHA, P. Merits and limits of the modified Becke-Johnson exchange potential. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 83, p. 195134, May 2011. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.83.195134>>. Citado na página 17.
- KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 54, p. 11169–11186, Oct 1996. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.54.11169>>. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 60.

KRESSE, G.; JOUBERT, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 59, p. 1758–1775, Jan 1999. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.59.1758>>. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 60.

LEE, J. G. **Computational Materials Science : An Introduction**. [S.l.]: CRC Press, 2011. Citado 3 vezes nas páginas 13, 21 e 23.

LI, Y. et al. Al₂C monolayer: the planar tetracoordinate carbon global minimum. **Nanoscale**, The Royal Society of Chemistry, v. 6, p. 10784–10791, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C4NR01972E>>. Citado 2 vezes nas páginas 58 e 61.

LIAO, Y. et al. Amine-functionalized ZnO nanosheets for efficient CO₂ capture and photoreduction. **Molecules**, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 20, n. 10, p. 18847–18855, 2015. Citado na página 3.

Liu, C.; Li, J. Thermoelectric properties of ZnO nanowires: A first principle research. **Physics Letters A**, v. 375, p. 2878–2881, jul. 2011. Citado na página 46.

LIU, G. et al. Synthesis of ZnO/titanate nanocomposites with highly photocatalytic activity under visible light irradiation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 481, n. 1–2, p. 492 – 497, 2009. ISSN 0925-8388. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838809004733>>. Citado na página 3.

MANG, A.; REIMANN, K.; RÜBENACKE, S. Band gaps, crystal-field splitting, spin-orbit coupling, and exciton binding energies in ZnO under hydrostatic pressure. **Solid State Communications**, v. 94, n. 4, p. 251 – 254, 1995. ISSN 0038-1098. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038109895000542>>. Citado na página 34.

MARTIN, R. M. **Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods**. University of Illinois at Urbana: Cambridge University Press, 2004. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 10.

MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for brillouin-zone integrations. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 13, p. 5188–5192, Jun 1976. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.13.5188>>. Citado 3 vezes nas páginas 18, 25 e 61.

MORKOÇ, H.; ÖZGÜR. **Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology**. Wiley-VCH, 2009. ISBN 3527408134,9783527408139,9783527623952. Disponível em: <<http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=DD87FF13DFB209C08311D3992B1F61A0>>. Citado na página 2.

Nandi, S. et al. A single-ligand ultra-microporous MOF for precombustion CO₂ capture and hydrogen purification. **Science Advances**, v. 1, p. e1500421–e1500421, Dec 2015. Citado na página 2.

NITTA, N. et al. Li-ion battery materials: present and future. **Materials Today**, v. 18, n. 5, p. 252 – 264, 2015. ISSN 1369-7021. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702114004118>>. Citado na página 2.

NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004. ISSN 0036-8075. Disponível em: <<http://science.sciencemag.org/content/306/5696/666>>. Citado na página 3.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 77, p. 3865–3868, Oct 1996. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>>. Citado 3 vezes nas páginas 15, 16 e 60.

PERDEW, J. P. et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 46, p. 6671–6687, Sep 1992. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.46.6671>>. Citado na página 15.

PERDEW, J. P. et al. Accurate density functional with correct formal properties: A step beyond the generalized gradient approximation. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 82, p. 2544–2547, Mar 1999. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.82.2544>>. Citado na página 17.

PERDEW, J. P. et al. Density-functional theory for fractional particle number: Derivative discontinuities of the energy. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 49, p. 1691–1694, Dec 1982. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.49.1691>>. Citado na página 17.

PERDEW, J. P. et al. Prescription for the design and selection of density functional approximations: More constraint satisfaction with fewer fits. **The Journal of Chemical Physics**, v. 123, n. 6, 2005. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/123/6/10.1063/1.1904565>>. Citado na página 13.

PERDEW, J. P.; SCHMIDT, K. Jacob’s ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. In: DOREN, V. V.; ALSENOY, C. V.; GEERLINGS, P. (Ed.). **Density functional theory and its application to materials, AIP Conference Proceedings**. [S.l.]: American Institute of Physics, 2001. v. 577, p. 1–20. Citado na página 13.

RAO, B. Zinc oxide ceramic semi-conductor gas sensor for ethanol vapour. **Materials Chemistry and Physics**, v. 64, n. 1, p. 62 – 65, 2000. ISSN 0254-0584. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058499002679>>. Citado na página 2.

RUPP, C. J. et al. Rationalizing the hydrogen and oxygen evolution reaction activity of two-dimensional hydrogenated silicene and germanene. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 8, n. 2, p. 1536–1544, 2016. PMID: 26704530. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/acsami.5b11513>>. Citado na página 58.

SHAM, L. J.; SCHLÜTER, M. Density-functional theory of the energy gap. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 51, p. 1888–1891, Nov 1983. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.51.1888>>. Citado na página 17.

SINGH, D. J. Electronic structure calculations with the tran-blaha modified Becke-Johnson density functional. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 82, p. 205102, Nov 2010. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.205102>>. Citado na página 35.

SONG et al. Systematic study on experimental conditions for large-scale growth of aligned ZnO nanowires on nitrides. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 20, p. 9869–9872, 2005. PMID: 16852193. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/jp051615r>>. Citado na página 40.

SPRINGBORG, M. **Methods of electronic-structure calculations: from molecules to solids**. Wiley, 2000. (Wiley series in theoretical chemistry). ISBN 0471979759,9780471979753,0471979767,9780471979760. Disponível em: <<http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=5121718680FBB623A1BE0F17C7D7F57F>>. Citado na página 7.

TRAN, F.; BLAHA, P. Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 102, p. 226401, Jun 2009. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.102.226401>>. Citado 3 vezes nas páginas 15, 17 e 18.

TRAN, F.; BLAHA, P.; SCHWARZ, K. Band gap calculations with Becke–Johnson exchange potential. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 19, n. 19, p. 196208, 2007. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/19/i=19/a=196208>>. Citado na página 17.

TULLER, H. L. Review of electrical properties of metal oxides as applied to temperature and chemical sensing. **Sensors and Actuators**, Elsevier Science, v. 4, 1983. Disponível em: <[http://gen.lib.rus.ec/scimag/index.php?s=10.1016/0250-6874\(83\)85082-3](http://gen.lib.rus.ec/scimag/index.php?s=10.1016/0250-6874(83)85082-3)>. Citado na página 2.

VIANNA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. **Teoria quântica de moléculas e sólidos: simulação computacional**. São Paulo: Livraria da Física, 2004. Citado 3 vezes nas páginas 7, 9 e 17.

YU, X.; MARKS, T. J.; FACCHETTI, A. Metal oxides for optoelectronic applications. **Nature Materials**, Nature Publishing Group, v. 15, 3 2016. Disponível em: <<http://gen.lib.rus.ec/scimag/index.php?s=10.1038/nmat4599>>. Citado na página 2.