



UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

IGOR PEIXOTO RODRIGUES

**INVESTIGAÇÃO TEÓRICA DO EFEITO DE IMPUREZAS
SUBSTITUCIONAIS NO BULK DE SILÍCIO NA PRESENÇA DE LÍTIO**

JUIZ DE FORA
2023

IGOR PEIXOTO RODRIGUES

**INVESTIGAÇÃO TEÓRICA DO EFEITO DE IMPUREZAS
SUBSTITUCIONAIS NO BULK DE SILÍCIO NA PRESENÇA DE LÍTIO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Física, da
Universidade Federal de Juiz de Fora para a
obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Sato

JUIZ DE FORA

2023

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Rodrigues, Igor Peixoto.

Investigação Teórica do Efeito de Impurezas Substitucionais no Bulk de Silício na Presença de Lítio / Igor Peixoto Rodrigues. -- 2023. 134 f. : il.

Orientador: Fernando Sato

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física, 2023.

1. DFT. 2. Silício. 3. Impurezas. 4. Baterias de íons de lítio. 5. Estabilidade estrutural e Rigidez. I. Sato, Fernando , orient. II. Título

Igor Peixoto Rodrigues

"Investigação Teórica do Efeito de Impurezas Substitucionais no Bulk de Silício na Presença de Lítio"

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física. Área de concentração: Física.

Aprovada em 08 de Agosto de 2023.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Fernando Sato - Orientador
Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Pedro Alves da Silva Autreto
Universidade Federal do ABC

Prof. Dr. Maikel Yusat Ballester Furones
Universidade Federal de Juiz de Fora

Juiz de Fora, 04/08/2023.



Documento assinado eletronicamente por **Fernando Sato, Professor(a)**, em 08/08/2023, às 16:11, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Pedro Alves da Silva Autreto, Usuário Externo**, em 08/08/2023, às 16:11, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Maikel Yusat Ballester Furones, Professor(a)**, em 08/08/2023, às 16:11, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-Uffj (www2.uffj.br/SEI) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **1392132** e o código CRC **BAE2FAC1**.

Este trabalho é dedicado à todos aqueles que acreditam do poder de transformação da Educação e da Ciência, mas por algum motivo encobriram-se do véu escuro dos desafios da pesquisa.

*Todos nós temos luz e trevas dentro de nós. O que importa é o lado no qual escolhemos agir. Isso é o que nos define.
(Sirius Black – Harry Potter e a Ordem da Fênix - J. K. Rowling).*

AGRADECIMENTOS

Gostaria de manifestar os meus agradecimentos a todos aqueles que, de alguma forma, permitiram que esta dissertação se concretizasse.

Em primeiro lugar quero agradecer a minha mãe, Maria Madalena, uma mulher guerreira, sonhadora e inspiradora, por me permitir voar para outros lugares e realizar meus sonhos. Por acreditar e ajudar a trilhar os meus passos e, sempre tentar oferecer o melhor. Por seus inúmeros dias acordando cedo e indo dormir tarde, pelas centenas de vezes em que sacrificou alguma vontade sua para que as minhas fossem atendidas, pelas suas palavras motivadoras e, pela sua fé no poder transformador da educação. Agraço as minhas irmãs, Sabrina e Samantha, por fazerem o papel de segunda “mãe” e, ao meu pai, Amarildo, por me motivar nos dias difíceis.

Em segundo, gostaria de agradecer a todos os meus amigos que fiz ao longo da graduação, em especial a Bárbara, Israel, Lívia, Nicollas e Mayra pelas várias conversas ao longo desses anos. Por ajudarem amenizar a saudade de casa quando o coração pedia por um lar. Por demonstrarem que uma amizade verdadeira pode surgir dos encontros do acaso. Por serem o pilar de sustentação quando tudo parecia desmoronar. Aos meus amigos de longuíssima data, Aline, Arthur, Júlia e Marcela por demonstrarem que os anos, a distância, não são suficientes para corroer as ligações de alma. Pelas dezenas de milhares de mensagens enviadas ao longo desses anos, seja para contar uma fofoca ou pedir um conselho. Ao Lucas, por me inspirar e me dar forças diárias para não desistir, me mostrando o quão longe havia chegado e que desistir não era uma opção. Por me ajudar a ser uma pessoa melhor e acreditar em mim. Pela sua paciência, compreensão e ajuda prestada durante a elaboração da presente dissertação.

Quero agradecer ao Prof. Doutor Fernando Sato, por ter-me permitido fazer parte do seu grupo de pesquisa e ter acreditado em mim e nas minhas capacidades. Pelas conversas científicas proveitosas, em especial pelo apoio nos dias em que o desalento e desânimo se instalaram. Agradeço pela liberdade de escolha do tema de trabalho, por me mostrar os passos e dificuldades da pesquisa, e ainda por ajudar a clarear o caminho.

Agradeço também minha ex-orientadora Prof^ª. Dr^ª. Ana Cláudia Monteiro Carvalho, por me orientar ao longo de duas iniciações científicas durante a graduação e ajudar a trilhar o caminho em que me encontro hoje. Também agradeço a Prof^ª. Dr^ª. Fernanda de Lourdes Almeida Cruz por ter contribuído na jornada e mostrado que pessoas de bom coração ainda existem. Aos meus outros professores de graduação, Prof. Dr. Juan Carlos Paredes Campoy, Prof. Dr. Horácio Wagner Leite Alves, Prof. Dr. Edson Wander Dias e Prof. Dr. Pedro Cláudio Guarinho de Moraes, pela excelência das aulas e conhecimentos

passados.

Por fim, agradeço imensamente ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e UFJF pelo apoio computacional e financeiro.

A todos citados minha eterna gratidão.

Não seja vítima da sua própria história.

RESUMO

No contexto em que se busca melhorar as características de desempenho, capacidade e eficiência das baterias de íons de lítio (LIBs), a substituição do ânodo de grafite apresenta-se como uma alternativa promissora. O silício (Si) demonstra resultados que indicam ser um excelente candidato para substituir o grafite como material anódico, principalmente por possuir uma capacidade específica teórica de armazenamento de carga cerca de dez vezes o valor reportado para o grafite. No entanto, o Si sofre com uma enorme expansão de volume da ordem de 300% sob tensão induzida por litiação. Essa mudança de volume indesejável causa a presença de uma interfase de eletrólito sólido (SEI) instável e cumulativa, fratura e trinca dos eletrodos, o que resulta em uma bateria de baixa capacidade e ciclabilidade. Um segundo fator limitante ao uso do Si, está associado a sua baixa condutividade eletrônica. A mudança de volume é considerado o principal fator limitante ao uso de Si como material anódico e está diretamente ligada ao surgimento de ligas de Si-Li no eletrodo. A presença de lítio (Li) nas estruturas a base de silício resulta nas quebras das ligações Si-Si e no surgimento de ligas de Si-Li que são mais fracas que o Si cristalino em termos de resistência ao escoamento, de modo que a liga amorfa Li-se é empurrada para longe da interface bifásica cristalina/amorfa, uma vez que começa a se expandir.

No presente trabalho, buscamos avaliar por meio de cálculos de primeiros princípios baseados na Teoria do Funcional da Densidade (*DFT*), os efeitos na rigidez, estabilidade e condução eletrônica com a introdução de impurezas substitucionais na estrutura do *bulk* de Si em conjunto com átomos de lítio substitucionais. A rigidez, estabilidade e condução eletrônica foram analisadas através da informação de *bulk modulus*, energia de coesão, estrutura de bandas e densidade de estados, respectivamente. Inicialmente, escolhemos sítios substitucionais presentes na estrutura do *bulk* de silício diamante e realizamos a inclusão mono-atômica de impurezas com os átomos de boro (B), carbono (C), nitrogênio (N), alumínio (Al) e fósforo (P). Em sequência propomos a inserção de pares de uma mesma impureza em configurações de primeiro e segundo vizinhos. Verificamos que a existência de pares de impurezas substitucionais, assim como sua posição dentro da estrutura alteram a rigidez e a condutividade eletrônica, sendo verificados através de cálculos de *bulk modulus* e densidade de estados. O resultados indicaram que a inclusão de boro, carbono e nitrogênio foram capazes de favorecer com maior intensidade o aumento do valor de *bulk modulus* e energia de coesão, contribuindo assim, para estabilidade e rigidez da estrutura de Si, ao contrário do alumínio e fósforo. Todas as impurezas em análise (B, C, N, Al e P) foram capazes de melhorar a condução eletrônica do silício alterando o caráter semicondutor para o caráter metálico.

O segundo passo concentrou-se no estudo da combinação átomos de lítio e as impurezas

a partir dos sítios substitucionais escolhidos. Baseado em análises de comprimentos de ligação, propusemos uma relação entre a estabilidade e rigidez das estruturas de acordo com o valor do comprimento de ligação entre a impureza e o lítio. As análises indicaram que a impureza com o maior valor de comprimento de ligação com o Li provoca uma maior redução do *bulk modulus* e da energia de coesão, sugerindo assim uma maior alteração estrutural do composto. Buscando informações que corroborassem a ideia de alteração estrutural, avaliamos através de um ajuste linear, o valor do coeficiente angular da reta dos gráficos de energia de coesão e *bulk modulus* associadas as estruturas do *bulk* de Si com as impurezas e os átomos de Li nos sítios substitucionais. Acreditamos que as estruturas com os valores para o coeficiente angular da energia de coesão e *bulk modulus* mais próximos de zero, sejam capazes de acomodar mais facilmente os átomos de lítio, de forma que a estrutura sofra menos problemas estruturais. Nessa perspectiva, a inclusão de nitrogênio e fósforo na estrutura de silício se mostrou favorável, uma vez que em nossos resultados, esses elementos químicos indicaram ser capazes de reduzir os danos estruturais causados pelo Li.

Palavras-chave: DFT. Silício. Impurezas. Baterias de íons de lítio. Estabilidade estrutural. Rigidez.

ABSTRACT

In the context of the search for improving the performance, capacity, and efficiency of lithium-ion batteries (LIBs), the replacement of the graphite anode presents itself as a promising alternative. Silicon (Si) has shown results that indicate that it is an excellent candidate to replace graphite as the anodic material, mainly due to its specific theoretical charge storage capacity, which is about ten times the reported value for graphite. However, Si suffers from a significant volume expansion of about 300% under stress induced by lithiation. This undesirable volume change causes the presence of an unstable and cumulative solid electrolyte interface (SEI), breakage, and cracking of the electrodes, resulting in a battery with low capacity and cyclability. A second limiting factor for the use of Si is associated with its low electronic conductivity. The volume change is considered the main limiting factor for the use of Si as an anodic material and is directly linked to the emergence of Si-Li alloys in the electrode. The presence of lithium (Li) in silicon-based structures results in the breaking of Si-Si bonds and the emergence of Si-Li alloys that are weaker than crystalline Si in terms of yield strength, causing the amorphous Li-Si alloy to move away from the biphasic crystalline/amorphous interface as it starts to expand.

In this work, we seek to evaluate, through first-principles calculations based on Density Functional Theory (DFT), the effects on rigidity, stability, and electronic conductivity with the introduction of substitutional impurities in the bulk Si structure in conjunction with substitutional lithium atoms. Rigidity, stability, and electronic conduction were analyzed through the information on bulk modulus, cohesive energy, band structure, and density of states, respectively. Initially, we chose substitutional sites present in the diamond bulk silicon structure and performed the single-atomic inclusion of impurities with boron (B), carbon (C), nitrogen (N), aluminum (Al), and phosphorus (P) atoms. Subsequently, we propose the insertion of pairs of the same impurity in first and second neighbor configurations. We verified that the existence of pairs of substitutional impurities, as well as their position within the structure, alters rigidity and electronic conductivity. This alteration was verified through calculations of bulk modulus and density of states. The results indicated that the inclusion of boron, carbon, and nitrogen was able to significantly enhance the bulk modulus and cohesive energy values, thereby increasing the stability and rigidity of the Si structure, unlike aluminum and phosphorus. All the impurities under analysis (B, C, N, Al, and P) were capable of improving the electronic conduction of silicon by altering its semiconductor character to a metallic character.

The second step focused on the study of the combination of lithium atoms and impurities from the chosen substitutional sites. Based on bond length analyses, we proposed a relationship between the stability and rigidity of the structures according to the value of

the bond length between the impurity and Li. The analyses indicated that the impurity with the highest value of bond length with Li causes a greater reduction of the bulk modulus and cohesive energy, suggesting a more significant structural change of the compound. Seeking information to corroborate the idea of structural change, we evaluated the value of the angular coefficient of the line of the graphs of cohesive energy and bulk modulus associated with the Si bulk structures with the impurities and the Li atoms in the substitutional sites through a linear fit. We believe that the structures with the angular coefficient values of the cohesive energy and bulk modulus closest to zero can more easily accommodate lithium atoms, resulting in fewer structural problems. From this perspective, the inclusion of nitrogen and phosphorus in the silicon structure proved to be favorable, as these chemical elements indicated, in our results, that they are capable of reducing the structural damage caused by Li.

Keywords: DFT. Silicon. Impurities. Lithium-ion battery. Structural stability. Stiffness.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	BATERIAS: UMA REVISÃO	18
2.1	COMPONENTES DA CÉLULA ELETROQUÍMICA	19
2.2	ELETROQUÍMICA DAS REAÇÕES NOS ELETRODOS	20
2.3	MÉTRICAS PARA EFICIÊNCIA DE UMA BATERIA	21
2.4	TIPOS DE BATERIAS	24
3	BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO	27
3.1	POR QUE O LÍTIO?	27
3.2	O SURTIMENTO DAS BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO	29
4	ÂNODO DE SILÍCIO	31
4.1	ELETROQUÍMICA DE LITIAÇÃO DO SILÍCIO CRISTALINO	33
4.2	EXPANSÃO ANISOTRÓPICA DO Si DURANTE A LITIAÇÃO	37
4.3	MECANISMO ATÔMICO DE INSERÇÃO DE LI EM c-Si	40
4.4	PROPRIEDADES MECÂNICAS, ESTRESSE, RACHADURAS E FALHA MECÂNICA DOS ELETRODOS DE Si	43
5	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	48
5.1	O PROBLEMA DE MUITOS CORPOS	48
5.2	BORN-OPPENHEIMER OU APROXIMAÇÃO ADIABÁTICA	49
5.3	O PROBLEMA ELETRÔNICO	51
5.4	O MÉTODO HARTREE-FOCK	52
5.5	TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE - DFT	56
5.5.1	OS TEOREMAS DE HOHENBERG-KOHN (H-K)	57
5.5.2	AS EQUAÇÕES DE KOHN-SHAM	59
5.5.3	OS FUNCIONAIS DE TROCA E CORRELAÇÃO	61
5.6	ESTRUTURA ELETRÔNICA DE BANDAS	67
5.6.1	O MÉTODO DAS ONDAS PLANAS	68
5.6.2	O MÉTODO DO PSEUDOPOTENCIAL	74
5.7	DFT NA PRÁTICA: QUANTUM ESPRESSO	82
5.7.1	PROPRIEDADES MECÂNICAS E ELETRÔNICAS	85
5.7.2	DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS DE CÁLCULO	89
5.7.3	BULK DE SILÍCIO	91
6	RESULTADOS	101
6.1	IMPUREZAS SUBSTITUCIONAIS: PROPRIEDADES MECÂNICAS E ELETRÔNICAS	104
6.1.1	B_1Si_7 e B_2Si_6	104

6.1.2	Al_1Si_7 e Al_2Si_6	107
6.1.3	C_1Si_7 e C_2Si_6	110
6.1.4	N_1Si_7 e N_2Si_6	113
6.1.5	P_1Si_7 e P_2Si_6	116
6.2	CO-IMPUREZAS SUBSTITUCIONAIS	121
7	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	126
	REFERÊNCIAS	128

1 INTRODUÇÃO

À medida em que nós seres humanos começamos a criar ferramentas, afim de encontrar alternativas que minimizem nossos esforços físicos e mentais, que facilite nossa comunicação e ainda nos permita compreender o ambiente no qual vivemos, nos tornamos dependentes de vários equipamentos e tecnologias. Atualmente é inegável a grande presença de dispositivos eletrônicos em nosso dia-a-dia para diferentes fins, incluindo *smartphones*, computadores portáteis, *tablets* e dispositivos eletrônicos vestíveis como relógios, óculos e roupas inteligentes. Em todos os casos, nos encontramos num nível ainda mais profundo: a dependência em encontrar maneiras de fazer com que esses equipamentos funcionem e ainda permita mobilidade e a praticidade do seu uso.

No contexto em que o avanço do conhecimento humano produz tecnologias e ferramentas que alteram seus modos de vida, a energia se tornou força vital da sociedade moderna e pós-moderna. Especialmente nas últimas décadas, com o rápido desenvolvimento da indústria e a expansão do capitalismo agregado a produção de inúmeros dispositivos eletrônicos, houve um aumento na demanda energética mundial para suprir a utilização dos mesmos e na qual continuará a crescer ao longo dos anos. Baseado em estatísticas da (*British Petroleum - BP*) [1, 2, 3], o consumo de energia em todo o mundo sofreu um aumento expressivo, passando de 8588,9 milhões de toneladas equivalentes de petróleo (Mtoe) em 1995 para 13147,3 Mtoe em 2015, sendo as energias provenientes de combustíveis fósseis (petróleo, carvão e gás natural) as mais utilizadas. Em 2018, por exemplo, o consumo mundial de combustíveis fósseis representou cerca de 11743,6 Mtoe (84,7 %) de toda energia consumida [1, 3] (Figura 1-a). No entanto, o uso desse tipo de fonte energética tem contribuído fortemente para o aquecimento global, lançando na atmosfera grandes quantidade de dióxido de carbono e outros gases causadores do efeito estufa (Figura 1-b), e em um cenário em que mudanças não sejam colocadas em práticas, a emissão de gases poluentes não sofrerá redução significativa.

Para superar os problemas associados ao uso de combustíveis não-renováveis e abordar as questões energéticas, o desenvolvimento de tecnologias e o uso de fontes consideradas sustentáveis de energia tem ganhado cada vez mais espaço, uma vez que as evidências científicas mostram um cenário perigoso para a continuidade da vida na Terra [4]. O uso de fontes de energia renováveis como solar, eólica, geotérmica e o meio de transporte/armazenamento para a eletricidade gerada por essas fontes surgem como alternativa promissora. Dessa forma, esforços significativos tem sido feitos para a construção de dispositivos e tecnologias de armazenamento de energia capazes de oferecerem energia em uma ampla gama de usos no local e no momento em que são necessários.

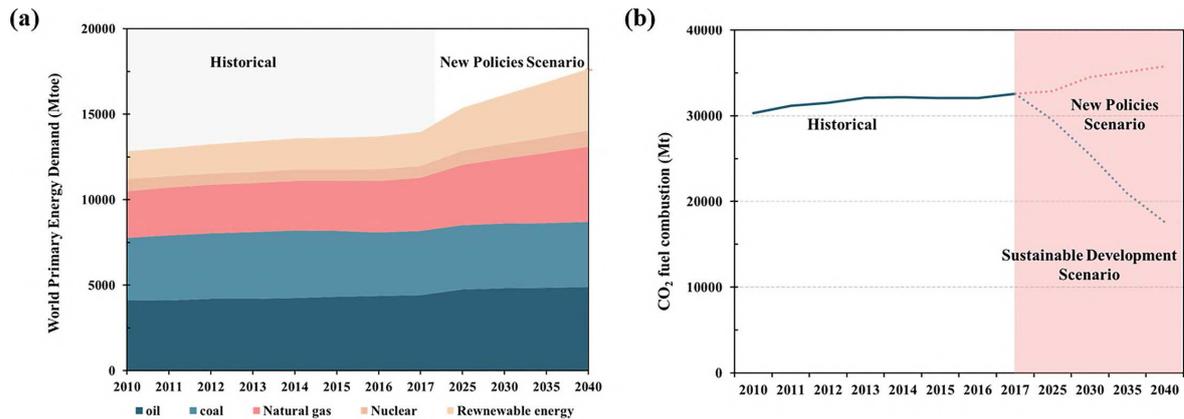


Figura 1 – (a) Demanda mundial de energia primária de 2010 a 2040; participação percentual de energia primária por fonte em 2040 sob o NPS (b) emissões globais de CO_2 de 2010 a 2040. (NPS: Incorpora as políticas energéticas existentes, bem como uma avaliação dos resultados que provavelmente resultarão da implementação das intenções políticas anunciadas.). NPS são cenários previstos pela IEA World Energy Outlook. Retirado e adaptado de [3].

As baterias de íons de lítio (*Lithium-ion battery* - LIBs) apresentam-se como uma grande promessa para aplicações em transporte elétrico e armazenamento devido à sua alta eficiência energética, alta densidade de energia e respeito ao meio ambiente [5]. Dentre as tecnologias eletroquímicas de armazenamento de energia, as LIBs possuem a maior proporção de uso, excedendo 86% em 2018 [6]. Além do crescente mercado de dispositivos eletrônicos portáteis, o mercado de veículos elétricos (EVs) criaram uma demanda por baterias cada vez mais eficientes e duradouras. A Figura 2 mostra a demanda de baterias de íon de lítio por aplicação e sua previsão de tamanho de mercado de 2019 a 2025 [5].

De modo geral, as baterias, ou mais especificamente, uma célula eletroquímica consiste basicamente em cinco partes principais: ânodo, cátodo, coletor de corrente atrelados aos eletrodos, eletrólito e um separador. As LIBs recarregáveis disponíveis comercialmente possuem o material do ânodo feitos de grafite, no qual é litiado para LiC_6 com capacidade

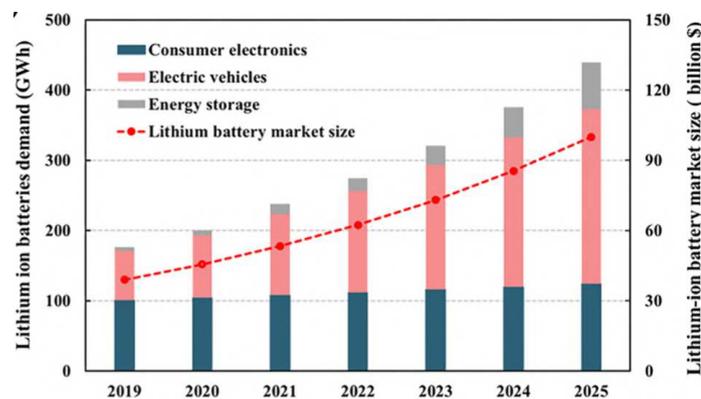


Figura 2 – Demanda de baterias de íon de lítio por aplicação e sua previsão de tamanho de mercado de 2019 a 2025. Retirado e adaptado de [3].

específica de armazenamento de 372 mAhg^{-1} [7]. Com a procura de baterias capazes de oferecerem um tempo de vida útil mais longo e altas densidades de energia, especialmente para aplicabilidade em EVs, surge a necessidade de encontrar novos materiais anódicos com capacidade teóricas maiores e que atendam os critérios básicos que viabilizem sua comercialização. Devido a sua abundância, baixo preço, baixa toxicidade e principalmente sua alta capacidade específica teórica de armazenamento de 4200 mAhg^{-1} com baixo potencial de trabalho [7], o silício, (Si), apresenta-se como um material promissor para substituir o grafite como material do ânodo. No entanto, existem dois fatores críticos que impedem o uso comercial do Si como material anódico. O primeiro é o aumento significativo na mudança do volume durante os processos de carga e descarga, com um aumento de $> 300\%$ que leva a desintegração do eletrodo, perda de contato com os coletores de corrente, reações colaterais com os eletrólitos, e rápido decaimento da capacidade e tempo de vida. O segundo está relacionado com a baixa condutividade eletrônica do Si.

Inúmeras abordagens foram propostas ao longo dos anos na tentativa de minimizar as questões mencionadas acima. As estratégias utilizadas incluem a construção de nanoestruturas e estruturas porosas, estruturas de Si combinadas com nano e micropartículas, adição de aditivos ao eletrólito e o uso de novos ligantes [8]. Uma outra abordagem que pode ser utilizada para enfrentar os problemas associados ao uso do silício como material anódico é a inclusão de impurezas em sua estrutura, criando um compósito a base de Si. O efeito da introdução de outros elementos químicos é uma maneira de contornar o problema da baixa condutividade eletrônica. Como é conhecido a introdução de um material dopante com três elétrons de valência produz silício tipo p , enquanto materiais introduzidos com cinco elétrons de valência criam silício tipo n , criando assim mecanismos para o favorecimento de transporte de elétrons.

Neste trabalho buscamos através da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), compreender o efeito da introdução de impurezas, $X = B, C, N, Al, P$, na estrutura do *bulk* de silício-diamante afim de verificar a estabilidade do composto formado Si-X na presença de lítio (Li) assim como sua rigidez. Além de verificar a correlação entre as suas propriedades eletrônicas e estruturais. Nos capítulos seguintes será tratado de forma sucinta a descrição das baterias, sua composição e os principais tipos, tendo como foco as baterias de íons de lítio e o ânodo a base de silício. Uma descrição da Teoria do Funcional da Densidade (*DFT*) será abordada assim como sua abordagem computacional. Por fim, será discutido os resultados obtidos, as conclusões e perspectivas futuras.

2 BATERIAS: UMA REVISÃO

Baterias são fontes de energia eletroquímica que convertem energia química em energia elétrica através de reações de oxidação e redução, conhecidas com reações *redox*. Fontes eletroquímicas de energia diferem de outras fontes pelo fato da conversão de energia ocorrer sem nenhum passo intermediário, por exemplo, como no caso das termelétricas. O combustível é primeiro convertido em energia térmica (em fornos ou câmaras de combustão), depois em energia mecânica e, finalmente, em energia elétrica por meio de geradores. No caso de fontes de energia eletroquímica, este processo de várias etapas é substituído por uma única etapa. Como consequência, sistemas eletroquímicos apresentam algumas vantagens como alta eficiência energética.

Embora o termo “bateria” seja frequentemente usado, a unidade eletroquímica básica é a “célula”. É comum também, associar o termo “célula” para descrever os componentes básicos da bateria e sua química; enquanto o termo “bateria” é utilizado para apresentar características de desempenho do produto. Dependendo do princípio de operação, as células eletroquímicas e baterias são classificadas da seguinte maneira:

- *Baterias primárias*: são baterias no qual a reação eletroquímica é irreversível. Elas contêm somente um quantidade fixa de compostos reagentes e podem ser descarregadas uma única vez. Os compostos reagentes são consumidos durante a descarga e a bateria não pode ser usada novamente.
- *Baterias secundárias*: são baterias no qual a reação eletroquímica é reversível e podem ser recarregadas inúmeras vezes. Após a baterias descarregar, uma energia elétrica aplicada externamente força uma reversão do processo eletroquímico, como consequência, os reagentes são restaurados à sua forma original e a energia eletroquímica armazenada pode ser usada novamente. O processo pode ser revertido centenas ou mesmo milhares de vezes, para que a vida útil da célula possa ser estendida. Esta é uma vantagem fundamental, especialmente porque o custo de uma célula secundária é normalmente muito maior do que o de uma célula primária. Além disso, os fatores ambientais resultantes devem ser levados em consideração.

O desenvolvimento de baterias primárias e secundárias de alto desempenho para diferentes aplicações provou ser uma tarefa extremamente desafiadora devido à necessidade de atender simultaneamente a vários requisitos de desempenho de bateria, como alta densidade de energia (watt-hora por unidade de massa ou volume da bateria), alta potência (watts por unidade de massa ou volume da bateria), longa vida (5 a 10 anos e algumas centenas de ciclos de carga-descarga), baixo custo (medido por unidade de

capacidade da bateria), resistência a variações de temperaturas de operação, segurança e impacto ambiental. Nesse sentido, é um campo de pesquisa em aberto e com importantes descobertas a serem realizadas.

2.1 COMPONENTES DA CÉLULA ELETROQUÍMICA

Uma célula eletroquímica consiste basicamente em cinco partes principais: ânodo, cátodo, coletor de corrente atrelados aos eletrodos, eletrólito e um separador. A Figura 3 mostra o formato típico de uma célula.

O ânodo é o eletrodo negativo, nele o material que o forma reage com o eletrólito numa reação que produz elétrons (oxidação). Esses elétrons se acumulam no ânodo. Enquanto isso, no cátodo o eletrodo positivo, ocorre uma reação química simultânea que permite que o material que o compõe aceite elétrons (redução). Cada uma dessas reações tem um potencial padrão específico. Esta característica está associada à capacidade/eficiência da reação produzir ou receber elétrons. Quaisquer dois materiais condutores que tenham reações com potenciais padrões diferentes podem formar uma célula eletroquímica, porque o mais forte será capaz de retirar elétrons do mais fraco. Mas a escolha ideal, para um ânodo seria um material que produza uma reação com potencial padrão significativamente mais baixo (mais negativo) do que o material escolhido para ser o seu cátodo. A diferença no potencial padrão entre os eletrodos equivale à força com a qual os elétrons se movimentam no circuito. Isso é conhecido como potencial eletroquímico da célula e determina a voltagem da célula. Quanto maior a diferença, maior o potencial

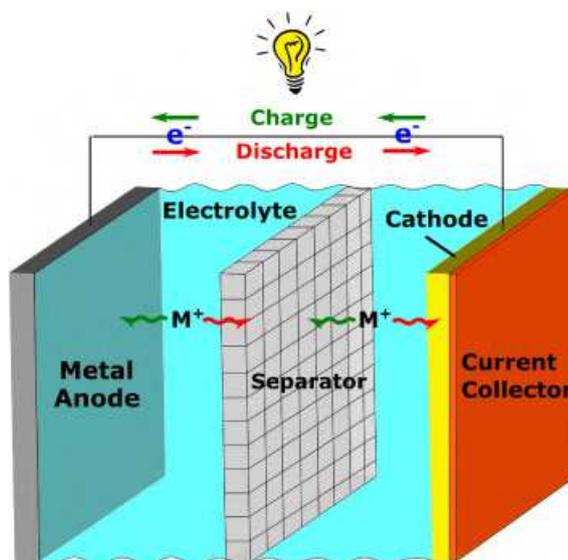


Figura 3 – Formato típico de uma célula. Processo de carga é indicado por verde, e o processo de carga é indicado em vermelho. Na descarga, o átomos metálicos de alto potencial oxidam, e o resultado é o movimento dos íons que interagem com o cátodo (reduzindo). Retirado e adaptado de [7].

eletroquímico e maior a tensão.

O eletrólito pode ser um líquido, gel ou uma substância sólida, mas deve ser capaz de permitir o movimento de íons carregados dentro da bateria. O separador embebido em eletrólito deve ajudar a facilitar o movimento iônico enquanto é eletricamente isolante, a fim de evitar curtos-circuitos. Ele não deve participar do processo eletroquímico. Caso participe, será rapidamente decomposto no qual pode resultar em um revestimento do eletrodo, impedindo o movimento iônico e degradando a célula.

Uma ressalva a ser mencionada é o fato que o ânodo e cátodo são definidos dependendo se o processo é de carga ou descarga da bateria. Isto é, durante o processo de descarga, a reação de oxidação ocorre no ânodo e o processo de redução ocorre no cátodo, já no processo de carga, a reação de oxidação ocorre no cátodo e redução ocorre no ânodo. Este processo não é perfeito. A substituição dos íons negativos e positivos do eletrólito de volta para o eletrodo à medida que a bateria é recarregada ou descarregada não é tão limpa ou tão bem estruturada. Cada ciclo de carga degrada os eletrodos um pouco mais, o que significa que a bateria perde o desempenho ao longo do tempo.

2.2 ELETROQUÍMICA DAS REAÇÕES NOS ELETRODOS

A característica fundamental de uma célula eletroquímica é que a corrente eletrônica, que é o movimento dos elétrons no circuito externo, é gerada pelos processos eletroquímicos que ocorrem nos eletrodos. Em contraste com a corrente elétrica no sistema externo, o transporte da carga entre o eletrodo positivo e o negativo dentro do eletrólito é realizado por íons. Geralmente a corrente no eletrólito consiste no movimento de íons negativos e positivos.

Uma simplificação do processo eletroquímico que ocorre nos eletrodos é ilustrado na

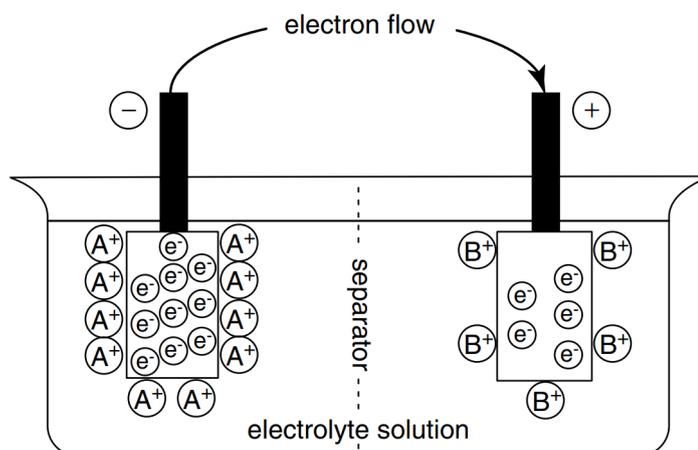


Figura 4 – Célula eletroquímica com eletrodos positivo e negativo. Retirado e adaptado de [9].

Figura 4. Iniciando com o circuito aberto, um metal A é mergulhado em uma solução, onde é parcialmente dissolvido. Os elétrons permanecem no eletrodo criando uma região com alta densidade eletrônica. Para um metal B, o mesmo processo ocorre porém a dissolução acontece em menor escala, uma vez que esse metal é mais nobre que o metal A, criando assim uma região com uma densidade eletrônica mais baixa.

Se esses dois eletrodos são conectados por um condutor elétrico, então uma corrente elétrica inicia-se do eletrodo negativo com maior densidade eletrônica para o eletrodo positivo. Para manter a densidade eletrônica constante, uma quantidade adicional do metal A é dissolvido no eletrodo negativo formando íons A^+ e e^- , que ficam localizados na superfície do metal.



No eletrodo positivo, a corrente eletrônica resulta em um aumento na densidade eletrônica. Como forma de compensar este processo ocorre um consumo de elétrons para a deposição de íons B^+ :



A corrente eletrônica para se uma das seguintes condições for satisfeita:

- o metal base A está completamente dissolvido
- todos os íons B^+ são precipitados

Como consequência, é necessário adicionar um sal solúvel ao compartimento do eletrodo positivo para manter a corrente por mais tempo. Este sal consiste em íons B^+ e íons negativos correspondentes. Os dois eletrodos são divididos por um separador apropriado para evitar a migração e a deposição de íons B^+ no eletrodo negativo A. Como este separador bloqueia a troca de íons positivos, apenas os íons negativos são responsáveis pelo transporte de carga na célula. Isso significa que para cada elétron fluindo no circuito externo do eletrodo negativo para o positivo, um íon negativo no eletrólito se difunde para o eletrodo negativo.

2.3 MÉTRICAS PARA EFICIÊNCIA DE UMA BATERIA

A necessidade de operar ferramentas ou dispositivos elétricos independentemente de fontes de energia estacionárias levou ao desenvolvimento de uma variedade de sistemas de bateria. Assim a preferência por um sistema específico depende do campo de aplicação. Para avaliar os diferentes sistemas de baterias, as suas características mais importantes precisam ser comparadas.

VOLTAGEM

A voltagem de uma bateria é a força motriz (termodinamicamente, a diferença de potencial eletroquímica) empurrando íons e elétrons de um eletrodo para o outro. Pode ser calculado a partir de dados de energia livre ou obtido experimentalmente. Está diretamente ligado aos materiais que compõe os eletrodos e é expressa em volts (V). Só é possível determinar a diferença de potencial como uma voltagem entre duas meias-células, mas não o potencial absoluto de um único eletrodo. Para a medição da diferença de potencial, deve-se garantir que exista um equilíbrio eletroquímico nos limites de fase (eletrodo/eletrólito). É necessário, pelo menos, que não haja fluxo de corrente no circuito externo e interno.

CAPACIDADE

A capacidade de uma bateria é definida por convenção internacional como a carga elétrica em unidades de Ah (amperes-hora) que pode ser extraída da bateria. Se a célula/bateria é descarregada a uma corrente constante, a capacidade de armazenamento é dada pelo produto da corrente e o número de horas no qual a célula/bateria pode ser descarregada até uma voltagem de corte.

$$C_{Ah} = I \cdot t \quad (2.3)$$

Se a corrente não for constante, como é frequentemente o caso, então a capacidade é calculada através de uma integral da corrente ao longo do tempo de descarga.

$$C_{Ah} = \int_0^t I(dt) \cdot dt \quad (2.4)$$

O valor da capacidade depende não só da temperatura ambiente e da idade/histórico da célula, mas também, em maior ou menor grau, da taxa de descarga empregada.

EFICIÊNCIA COULOMBIANA

A eficiência coulombiana, ou eficiência de carga/descarga, é a razão entre a carga extraída da bateria (C_d) e a carga injetada na bateria (C_c) durante um ciclo

$$\eta = \frac{C_d}{C_c} \times 100 \quad (2.5)$$

A eficiência coulombiana é uma medida de quanta carga pode ser recuperado de uma bateria em relação a quanto foi necessário para carregá-lo. Em outras palavras, quantifica a quantidade de carga que gera reações colaterais irreversíveis em uma bateria. Normalmente, η deve estar muito próximo de 100%.

ENERGIA E DENSIDADE DE ENERGIA

Em termos gerais, a energia E em Wh (watt-hora) que pode ser extraída de uma bateria é representada pelo produto da capacidade e a voltagem da mesma.

$$E = V \cdot I \cdot t \quad (2.6)$$

com V a voltagem, I a corrente de descarga e t o tempo de descarga.

Para comparação de sistemas, tornou-se prática comum relacionar o conteúdo de energia de uma determinada bateria ao seu peso ou ao seu volume. A energia relacionada ao peso em Wh/kg é a *energia específica* (muitas vezes também é chamada de densidade de energia ou densidade gravimétrica). A densidade de energia relacionada ao volume é dada em unidades de Wh/L ou Wh/cm³.

A densidade de energia é de interesse especial para baterias projetadas para alimentar equipamentos portáteis. Em tais aplicações, o tamanho da bateria é geralmente de maior prioridade do que seu peso.

DENSIDADE DE POTÊNCIA

A densidade de potência de uma bateria é a potência máxima que uma bateria pode fornecer com base em sua massa (W/kg). A densidade de potência depende da cinética da migração de carga e da transferência do dispositivo. Também determina o tamanho da bateria necessário para atingir uma determinada meta de desempenho.

CUSTOS POR WATT-HORA ARMAZENADO

O custo por watt-hora fornecido por uma bateria primária é a razão entre o preço da bateria e sua capacidade. Para uma bateria secundária, o custo da instalação da bateria deve ser levado em consideração, bem como a relação entre o custo de carregamento e a energia fornecida.

SEGURANÇA

As baterias são fontes de energia e entregam sua energia de forma segura quando utilizadas adequadamente. Portanto, é de importância crucial escolher o sistema eletroquímico correto em combinação com as condições corretas de carga, descarga e armazenamento para garantir uma operação ideal, confiável e segura. Há casos em que uma bateria pode ventilar, romper ou até mesmo explodir se for usada de forma inadequada. Para evitar isso, uma célula e/ou uma bateria devem incluir dispositivos de proteção para evitar

- aplicação de taxas de carga ou descarga muito altas;
- voltagem de carga ou descarga inadequada ou reversão de voltagem;

- curto-circuito;
- carregar baterias primárias;
- carregar ou descarregar em temperaturas muito altas ou muito baixas.

CICLO DE VIDA E VIDA ÚTIL

Outro parâmetro importante para descrever uma célula eletroquímica secundária é o número de ciclos ou vida útil que esta consegue alcançar. Por razões econômicas e ecológicas, sistemas com altos ciclos de vida são preferíveis. O número de ciclos ilustra a frequência com que uma bateria secundária pode ser carregada e descarregada repetidamente antes que um limite inferior (definido como falha) da capacidade seja atingido. Esse valor geralmente é definido em 80% da capacidade nominal.

Para comparar diferentes sistemas de baterias, a profundidade de descarga deve ser cotada, bem como o número de ciclos. Além disso, as baterias se deterioram como resultado de reações químicas secundárias que ocorrem durante o carregamento e descarregamento, mas também durante o armazenamento. O design da célula, a temperatura, o sistema eletroquímico e o estado de carga afetam a vida útil e a retenção de carga da bateria.

2.4 TIPOS DE BATERIAS

Ao longo dos anos, vários sistemas de baterias foram desenvolvidos ou aperfeiçoados de acordo com a necessidade de uso e aplicação. Um estudo realizado por [10] reuniu as vantagens e as desvantagens de algumas baterias mais utilizadas.

CHUMBO-ÁCIDO (Pb-Ac)

Esta bateria é composta de dióxido de chumbo no ânodo e uma matriz a base de chumbo no cátodo. O eletrólito pode ser líquido (ácido sulfúrico e água destilada) ou uma pasta ou gel com uma válvula reguladora de pressão.

- Vantagens: Baixo custo, tolera uso intensivo, é uma tecnologia altamente estudada, alta tensão por célula, permite alta descarga, baixa taxa de autodescarga ($> 0,1\%$), alta eficiência (75% - 80%) e é reciclável.
- Desvantagens: Pesadas devido ao chumbo, baixa densidade de potência (30 a 50 Wh/Kg), vida útil curta (uma média de 500 a 1000 ciclos), não permitem carregamento rápido e pode exigir manutenção.
- Aplicações: Sistemas de Alimentação Ininterrupta (UPS), gerenciamento de energia, estabilização da rede e ignição de sistemas.

NÍQUEL-CÁDMIO (Ni-Cd)

As baterias de Ni-Cd são compostas por um ânodo feito de cádmio e um cátodo de hidróxido de níquel. O eletrólito é composto de hidróxido de potássio.

- Vantagens: É uma tecnologia bem estudada, bom comportamento em diferentes temperaturas (-40°C - 60°C), permite sobrecargas que são dissipadas como calor, ciclo de vida longo (superior a 3500 ciclos, atingindo apenas 50.000 ciclos se for recarregado a 10% da carga total e for usado continuamente), permite entregar picos de energia, permite descargas profundas, baixa resistência interna, maior densidade de potência (50 - 75 Wh/Kg) e é ideal para conexões em série.
- Desvantagens: É uma tecnologia cara, cádmio é muito poluente, autodescarga considerável (10% mensal), baixa tensão por célula, grande efeito de memória e pode ser danificado por altas temperaturas.
- Aplicações: Backup e armazenamento de energia, dispositivos portáteis e gerenciamento de energia.

NÍQUEL-HIDRETO METÁLICO (Ni-MH)

Esta é uma bateria composta por um ânodo de hidróxido de níquel e um cátodo de hidreto metálico. É uma modificação ou melhoria da bateria de níquel-cádmio. Suas principais características são

- Vantagens: Possuem todas as vantagens do níquel cádmio, além de uma densidade energética superior à de níquel-cádmio (60 - 120 Wh/Kg), o efeito memória é eliminado e é livre de cádmio, então é menos poluente e penalizado.
- Desvantagens: Alta taxa de autodescarga (15% - 20 % por mês), não suporta descargas pesadas, baixas tensão por célula, tempo de vida em torno de 300-500 ciclos de carga, tempo de carga mais longo do que as níquel-cádmio e menos tolerância para forçar o seu funcionamento (sobrecargas ou descargas).
- Aplicações: Backup, armazenamento de energia e gerenciamento de energia.

ÍONS DE LÍTIO

As baterias de íons de lítio são baseadas em compostos com lítio em ambos os eletrodos, geralmente com grafite no cátodo e com lítio no ânodo. A variedade mais comercial são óxido de lítio-cobalto, fosfato de lítio-cobalto ou óxido de lítio-manganês. O processo de carga-descarga é baseado na inserção-desinserção de íons de lítio, gerando assim conversão de energia química em energia elétrica.

- Vantagens: Alta densidade de energia (75-125 Wh/Kg), não tem efeito de memória, baixo efeito de auto-descarga ($> 10\%$) e alta tensão por célula (3,3V-4,0V) e longa vida útil.
- Desvantagens: Requer um circuito de carregamento, baixa corrente capacidade de pico, duração entre 2 a 5 anos sejam ou não usados, a rápida degradação do eletrodos se estiver completamente descarregado, suscetível a altas temperaturas, caro em comparação com outras tecnologias como Pb-Ac e eles podem ser danificados por eventos de sobretensão.
- Aplicações: As principais aplicações podem incluir dispositivos portáteis, indústria automotiva e energia renovável.

Como é possível observar, as baterias se tornaram uma solução cada vez mais popular e viável para o armazenamento de energia elétrica, sendo utilizadas para vários fins. Além disso, as baterias recarregáveis ainda apresentem algumas limitações, o que torna necessário o investimento contínuo em pesquisa e desenvolvimento para melhorar ainda mais a tecnologia das baterias recarregáveis, tornando-as mais eficientes, duráveis e sustentáveis. Em suma, as baterias recarregáveis representam uma importante solução para a transição para uma economia mais limpa e eficiente, e sua evolução tecnológica deve ser continuamente incentivada.

3 BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO

Durante as últimas décadas do século XX, inúmeras inovações tecnológicas foram realizadas, nas quais resultaram em grandes estímulos ao desenvolvimento de novos sistemas de baterias. Estes estímulos estavam associados ao aumento da demanda por fontes de energia portáteis em diversos setores, particularmente aos dispositivos médicos implantáveis, aplicações militares e a explosão do mercado de eletrônicos de consumo [11]. Com isso, percebeu-se que os sistemas convencionais de baterias aquosas não conseguiam lidar com a crescente demanda de energia, pois essas baterias eram simplesmente muito grandes e muito pesadas para atender satisfatoriamente às aplicações acima mencionadas. Dessa forma, o desenvolvimento de novas tecnologias de bateria capazes de trazerem o avanço tecnológico necessário para suprir as novas demandas estava em aberto.

3.1 POR QUE O LÍTIO?

A construção de baterias usando lítio metálico como eletrodo negativo em combinação com eletrólitos não-aquosos trouxe o avanço tecnológico ao fornecer energias específicas e densidades de energia necessárias. Mas o que motivou a escolha do lítio? O uso de lítio metálico está associado a duas propriedades únicas que o tornam altamente adequado como eletrodo para baterias. Primeiro, é o metal mais leve da tabela periódica, com uma massa atômica de apenas 6,94. Para uma bateria leve, esta é uma propriedade importante. A capacidade específica do lítio metálico é de $3,86 \text{ Ah g}^{-1}$. Em segundo lugar, o lítio tem um alto potencial de redução eletroquímica (3.05 V vs. eletrodo padrão de hidrogênio). A junção dessas duas propriedades resulta em uma célula de alta energia específica. Além disso, o processo de eletro-oxidação do lítio envolve apenas um elétron, o que confere às células de lítio vantagens em termos volumétricos (Wh cm^{-3}) e gravimétricos (Wh kg^{-1}). O principal problema com o lítio é que ele é altamente reativo em relação à água e, portanto, não pode ser usado com um eletrólito aquoso.

Apesar da instabilidade termodinâmica do eletrólito, uma camada de passivação eletronicamente isolante é formada pela decomposição inicial do eletrólito em sua superfície. Esta chamada interfase de eletrólito sólido (SEI) protege o eletrólito de uma maior degradação, mas, em um caso ideal, é permeável para o transporte de íons de lítio. A camada protetora SEI, que também é formada em vários materiais anódicos para baterias de íon de lítio que operam em potenciais tipicamente abaixo de 1 V vs. Li/Li^+ determina criticamente a estabilidade a longo prazo, vida útil e segurança da bateria.

Um grande número de tecnologias primárias de células baseadas em lítio metálico foram desenvolvidas na década de 1970, incluindo uma ampla gama de diferentes materiais

catódicos, como iodo (I_2), dióxido de manganês (MnO_2), cloreto de tionila ($SOCl_2$), dióxido de enxofre (SO_2), óxido de cobre (CuO), monofluoreto de carbono (CF_x), óxido de vanádio de prata (SVO; $Ag_2V_4O_{11}$), pirita (FeS_2), sulfeto de cobre (CuS), pentóxido de vanádio (V_2O_5), cromato de prata (Ag_2CrO_4) e muitos mais. A grande maioria possuíam vantagens como [12, 13]:

- *Alta voltagem:* As baterias de lítio têm voltagens de até cerca de 4 V, dependendo do material do cátodo, em comparação com 1,5 V para a maioria dos outros sistemas de baterias primárias. A tensão mais alta reduz o número de células em uma bateria por um fator de pelo menos 2.
- *Alta energia específica e densidade de energia:* A saída de energia de uma bateria de lítio (acima de 200 Wh/kg e 400 Wh/L) é 2 a 4 ou mais vezes melhor do que as baterias convencionais de ânodo de zinco.
- *Operação em uma ampla faixa de temperatura:* Muitas das baterias de lítio funcionam em uma faixa de temperatura de cerca de 70 a $-40^\circ C$, com algumas capazes de desempenho até $150^\circ C$ ou tão lenta quanto $-80^\circ C$.
- *Boa densidade de energia:* Algumas das baterias de lítio são projetadas com a capacidade de fornecer sua energia em altos níveis de corrente e potência.
- *Vida útil superior:* As baterias de lítio podem ser armazenadas por longos períodos, mesmo em temperaturas elevadas.

O sucesso das baterias primárias de lítio estimulou um interesse óbvio em desenvolver tecnologias secundárias de baterias recarregáveis. Neste contexto, a atenção foi inicialmente focada no desenvolvimento de novos materiais catódicos que fossem capazes de absorver e liberar as espécies eletroquimicamente ativas dentro de um material hospedeiro. No final da década de 1970, o avanço foi alcançado pela descoberta dos chamados materiais de intercalação ou inserção, como dissulfeto de tântalo (TaS_2) ou dissulfeto de titânio (TiS_2) [14]. A intercalação é o processo pelo qual um íon móvel ou molécula é reversivelmente incorporado em sítios vagos em uma rede cristalina. Apesar das capacidades modestas, esse mecanismo minimiza a mudança de volume e a tensão mecânica durante a inserção e extração repetidas de íons alcalinos. Como consequência, esse mecanismo leva a um bom desempenho de ciclagem dos eletrodos de baterias de íons de lítio.

A descoberta do primeiro cátodo de intercalação, TiS_2 , por Whittingham [14, 15] enquanto trabalhava na divisão de baterias da Exxon no qual resultou na primeira bateria recarregável de lítio, utilizando tanto um ânodo de lítio metálico ou $LiAl$ mostrou-se ser muito atrativo. A alta tensão de operação 2.2 V, combinada com a alta capacidade específica $\approx 40 - 45 Wh kg^{-1}$, assim como um faixa de intercalação completa $0 < x < 1$

sem uma transformação de fase do composto Li_xTiS_2 , indicava um caminho promissor. Além disso, mais quatro baterias comerciais de lítio metálico recarregáveis, Li/MoS_2 [16], Li/V_2O_5 , Li/V_3O_8 [17] e Li/MnO_2 [18] foram introduzidas. No entanto, devido a grandes preocupações de segurança, o avanço comercial das baterias recarregáveis à base de lítio metálico falhou e levou à sua retirada do mercado. Os riscos de segurança foram claramente associados ao ânodo devido a formação de uma área superficial altamente litiada conhecida como dendritos, resultantes da deposição de lítio de forma não homogênea durante o processo de de carga em eletrólitos orgânicos líquidos. Este processo não só consome eletrólito pela contínua reformação da camada SEI em cada ciclo, mas também resulta em altos riscos de segurança (i) devido à alta reatividade dos dendritos com o eletrólito e (ii) especialmente quando os dendritos crescem a partir do ânodo em direção ao cátodo causando um curto-circuito, que, por sua vez, pode resultar em incêndio e até explosão da célula. Embora o uso de ânodos metálicos de lítio em baterias recarregáveis ofereça claramente vantagens em termos de energias específicas e densidades de energia, seu amplo uso comercial em baterias não pôde ser estabelecido até agora.

3.2 O SURGIMENTOS DAS BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO

Para chegar ao estágio atual das baterias de íons de lítio (LIBs), ficou claro que o ânodo de lítio deveria ser substituído por um outro material mais seguro e confiável. Sendo assim, o surgimento de um novo conceito de carga/descarga considerou a combinação de dois eletrodos capazes reversivelmente de aceitarem e liberarem lítio. Nesta abordagem, chamada inicialmente de bateria ‘*rocking chair*’, mais tarde célula de íon de lítio, o material ativo do eletrodo negativo atuaria como um “dissipador” de lítio e o material ativo do eletrodo positivo atuaria como uma “fonte” de lítio durante a carga, enquanto o situação oposta é encontrada durante a descarga da célula.

Uma das grandes diferenças entre as células de lítio metálico e as células de íons de lítio, está contido no fato que além da introdução de um material anódico capaz de armazenar íons lítio, era necessário também introduzir um material catódico, atuante como fonte de lítio durante o processo de carga. Em 1980 [19], Goodenough e colaboradores descobriram uma nova classe de materiais catódicos, os óxidos de metal de transição em camadas, como $LiCoO_2$, que mais tarde foi considerado um avanço para o desenvolvimento das LIBs atuais. A consequência da busca de um material anódico adequado levou a descoberta de materiais carbonáceos, como o grafite, que demonstraram a capacidade de absorver íons de lítio por intercalação. Em geral, os materiais carbonáceos apresentaram apenas pequenas variações de volume por litição e um potencial próximo ao lítio metálico, que é desejável para alcançar uma alta densidade de energia. Em combinação com um eletrólito adequado, na maioria dos casos eletrólitos à base de carbonato, os carbonos mostraram uma alta reversibilidade para absorção e liberação de lítio.

No início dos anos 90 [20], a Sony introduziu a primeira bateria de íons de lítio comercial possuindo uma alta capacidade específica, densidade de energia e alta voltagem (80 Wh kg^{-1} , 200 Wh L^{-1} ; $\approx 3.7 \text{ V}$), sendo está constituída de um material anódico a base de carbono, um eletrólito não-aquoso e LiCoO_2 como o material catódico. Embora o conceito geral de dois eletrodos de inserção com potenciais redox muito diferentes para inserção de Li ainda seja o estado da arte para os LIBs atuais, tem havido um desenvolvimento contínuo em termos de componentes avançados considerando o material ativo (ânodo, cátodo) e materiais inativos (eletrólito, separador, aglutinante, aditivo condutor, etc.). Desde sua primeira versão, as LIBs passaram por estágios de aprimoramento que permitiram aumento nas capacidades específicas e na densidade de energia em mais de 3x o valor original chegando a 256 Wh kg^{-1} , 697 Wh L^{-1} , respectivamente, além de um incremento na voltagem atingindo $\approx 4.1 \text{ V}$ [21]. Esse aumento de desempenho é impulsionado não apenas por conquistas técnicas, mas também por demandas da sociedade e dos consumidores que buscam opções que lhes garantem meios para utilizar seus dispositivos eletrônicos fora das tomadas, assim como demandas de sustentabilidade e custos mais baixos.

O mercado atual de baterias de íons de lítio encontra-se numa situação delicada, uma vez que a demanda por esses sistemas eletroquímicos teve um saldo considerável quando se comparado com o início dos anos 2000. Hoje existem muitos mercados adicionais para dispositivos de pequena escala como, brinquedos, ferramentas elétricas portáteis, dispositivos médicos, assim como para aplicações em grande escala como o armazenamento estacionário de energia proveniente de fontes renováveis de energia. Principalmente na última década, houve um aumento pelas LIBs devido o contínuo avanço dos veículos elétricos, sendo estes principais motores do desenvolvimento de novos materiais avançados para LIBs e para os sistemas pós-LIBs, que compreende alternativas ao uso de materiais carbonáceos como ânodo quanto ao desenvolvimento de outras tecnologias de baterias que utilizam outros tipos íons no lugar de Li.

4 ÂNODO DE SILÍCIO

Baterias recarregáveis de íons de lítio (LIBs) têm sido amplamente utilizadas em eletrônicos portáteis e veículos elétricos, e elas tem se mostrado uma grande promessa para sistemas de armazenamento de energia em larga escala [22, 23]. A continuidade do uso das LIBs está atrelado ao desenvolvimento de materiais anódicos de baixo custo e com alta densidade de energia.

Atualmente, os materiais presentes no ânodo (eletrodo negativo) e no cátodo (eletrodo positivo) das LIBs disponíveis comercialmente são feitos de grafite e óxidos metálicos de lítio (óxido de cobalto de lítio e óxido de manganês de lítio), cujas capacidades teóricas são 372 mAhg^{-1} e menos de 200 mAhg^{-1} , respectivamente [24]. Com o propósito de aumentar a densidade de energia de baterias de íons de lítio (LIBs), materiais anódicos baseados em silício (Si) tem se mostrado os mais promissores. O silício Si possui as vantagens de ser um dos elementos químicos mais abundantes na Terra, é barato, não tóxico, a indústria do Si está bem estabelecida e, mais importante, possui uma capacidade teórica 10 vezes maior que o ânodo de grafite convencional (4200 mAhg^{-1} , $\text{Li}_{22}\text{Si}_{15}$ a $415 \text{ }^\circ\text{C}$; 3579 mAhg^{-1} , $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ a temperatura ambiente) [25]. Além de sua abundância natural e ambientavelmente amigável, o Si tem um potencial operacional médio de 0.4 V (vs. Li^+/Li), o que evita o revestimento metálico de Li e um estresse induzido por difusão de alta densidade de corrente. Economicamente, ânodos baseados em silício tem potencial para serem muito mais baratos que os de grafite. Em termos de capacidade, o custo para o silício é cerca de 7 USD/kAh enquanto para o grafite é entorno de $24 - 46 \text{ USD/kAh}$ [26]. Além disso, teoricamente possuem maior densidade de energia e, portanto, poderiam ser vendidas a um custo por kWh mais alto do que uma bateria convencional, aumentando ainda mais a vantagem de custo do Si.

Apesar das vantagens encontradas nos ânodos baseados em Si citados no parágrafo anterior, sua implementação em baterias comerciais é difícil. Acompanhando a alta capacidade, o Si sofre com a enorme expansão de volume sob tensão induzida por litiação e difusão. A expansão do volume é de cerca de 300% quando o Si é totalmente litiado a $\text{Li}_{22}\text{Si}_{15}$, enquanto a tensão atinge o nível GPa [27]. Essa mudança de volume indesejável causa a presença de uma interfase de eletrólito sólido (SEI) instável e cumulativa, fratura de partículas e trincas de eletrodos, o que resulta em uma retenção de capacidade ruim. Quatro desafios principais podem ser enumerados quanto a implementação do Si

- **Expansão extrema de volume e fratura de partículas:** A enorme expansão/contração de volume durante a litiação/delitiação induz grandes tensões mecânicas, que levam à fissuração e pulverização das partículas de Si. Este fenômeno

causa a perda de contato elétrico entre os fragmentos de Si e o isolamento elétrico dos fragmentos de Si do coletor de corrente. Como resultado, a capacidade decai dramaticamente ao longo de vários ciclos, especialmente para o *bulk* de Si, filmes de Si e grandes partículas de Si (Figura 5-a).

- **Fratura no nível do eletrodo e alteração de volume:** A enorme mudança repetida de volume também causa a pulverização de toda a estrutura do eletrodo. As partículas de Si se expandem e colidem umas com as outras durante a litiação, enquanto se contraem durante a delitiação, o que pode levar ao seu desprendimento dos contatos elétricos circundantes. Além disso, a expansão de materiais ativos de Si induz um grande aumento na espessura do eletrodo, o que causa grande desafio para o projeto da célula manter a integridade estrutural e um bom contato elétrico sob grandes mudanças. A expansão e contração drásticas de todo o eletrodo de Si também podem levar ao descolamento e falha do eletrodo, o que contribui ainda mais para a diminuição da capacidade (Figura 5-b).
- **Interfase de eletrólito sólido (SEI) instável:** O eletrólito orgânico começa a se decompor espontaneamente na superfície do eletrodo quando a tensão do ânodo fica abaixo de 1 V (vs. Li^+/Li). Os produtos da decomposição formam uma camada SEI na interface eletrólito-eletrodo. A camada SEI deve ser condutora iônica para permitir a penetração de íons de lítio e também isolar eletronicamente para evitar outras reações colaterais, assim a camada para de crescer em uma certa espessura. No entanto, a expansão e contração repetidas do volume induzem uma migração da interface eletrodo-eletrólito, bem como a quebra da camada SEI. Além disso, a fratura da partícula de Si cria uma nova superfície ativa para a formação da interfase de eletrólito sólido, o que leva à formação contínua da SEI (Figura 5-a). O acúmulo de uma camada espessa leva ao drástico desvanecimento da capacidade, devido aos seguintes fatos: primeiro, a formação contínua de SEI indica o consumo

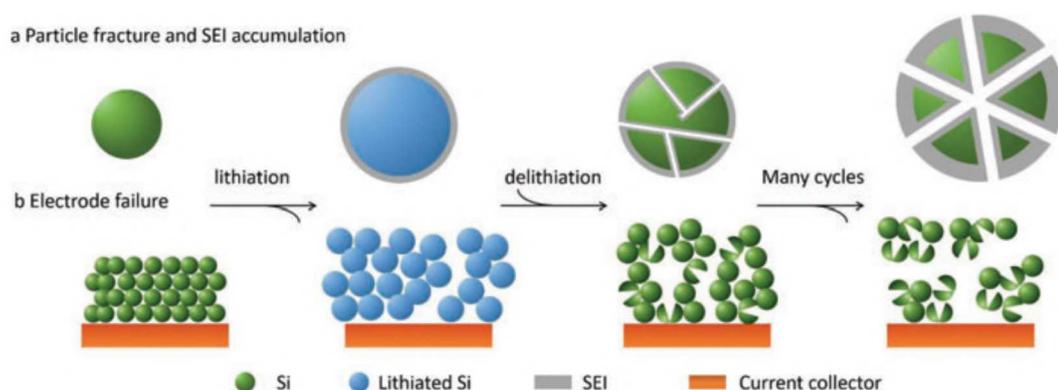


Figura 5 – Mecanismo de falha do ânodo de Si. (a) Fratura em nível de partícula e acumulação de SEI. (b) Rachaduras no nível do eletrodo. Reproduzido e adaptado de [28].

cada vez maior de íons de lítio e eletrólito, o que causa aumento da resistência; em segundo lugar, o efeito de passivação da camada SEI também pode aumentar a impedância/polarização do eletrodo; em terceiro lugar, a espessa camada SEI prolonga o caminho de difusão do íon de lítio e pode até mesmo isolar eletricamente o material de silício do coletor de corrente.

- **Baixa condutividade eletrônica e iônica intrínseca:** Além disso, comparado ao Li ou ao ânodo de grafite, o Si tem uma condutividade eletrônica intrínseca relativamente baixa $1 \times 10^{-3} S/m$, o que poderia aumentar as ordens de grandeza após a litiação. Além disso, o coeficiente de difusão do Li no Si também é baixo, situando-se entre 10^{-14} e $10^{-10} cm^2/s$, com média de $10^{-12} cm^2/s$ [29]. Essas propriedades intrínsecas também impedem a realização da capacidade total e limitam a capacidade dos ânodos de Si.

Os problemas citados acima abrem caminhos para que seja possível desenvolver inúmeros estudos que buscam resolver esses problemas. Nos últimos anos, descobriu-se que são necessárias soluções que abrangem toda a bateria, indo do material do eletrodo ao design geral da célula. Como forma de tentar solucionar tais problemas, algumas abordagens foram realizadas e podem ser categorizadas simplificadaamente em três grupos: (1) introdução de defeitos iônicos em massa ou de superfície nos materiais eletroativos, (2) formação de compósitos combinando os méritos complementares de diferentes materiais e (3) projeto e síntese de nano e microarquiteturas com curta distância de difusão de íons e grande superfície de contato entre materiais eletroativos e eletrólitos.

É válido ressaltar que a tecnologia chegou a um ponto em que os materiais de eletrodos à base de Si estão atualmente em uso em baterias de veículos elétricos (EV) de longa duração e alta densidade de energia de alto desempenho. A partir disso, pode-se concluir que o uso de materiais anódicos de Si agora apresenta vantagens práticas que resultam em maior vida útil, maior densidade de energia e possivelmente células comerciais de custo mais baixo do que se o grafite for usado sozinho.

4.1 ELETROQUÍMICA DE LITIAÇÃO DO SILÍCIO CRISTALINO

Dentre os materiais que constituem os eletrodos negativos presentes nas baterias de íons de lítio, é possível classificá-los em três classes de materiais: materiais de intercalação, materiais de conversão e ligas.

- **Intercalação:** Em materiais do tipo intercalação (como o grafite), os íons ou átomos de Li residem em locais intersticiais dentro da rede hospedeira, e a inserção/extração de Li resulta em apenas pequenas deformações e alterações estruturais irreversíveis mínimas no material hospedeiro. Como resultado, o mecanismo de intercalação pode

resultar em boa retenção de capacidade ao longo de muitos ciclos, mas a capacidade específica desses materiais é relativamente baixa devido ao número limitado de sítios de intercalação para íons de Li dentro da rede hospedeira.

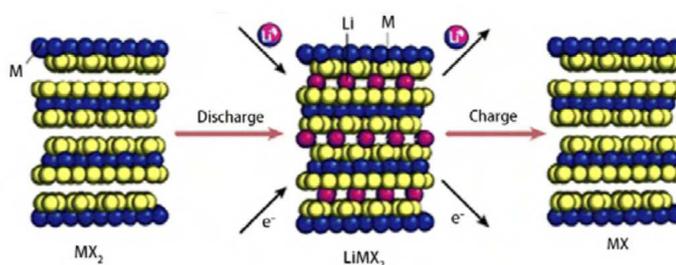


Figura 6 – Processo de intercalação em materiais de eletrodo. Os íons de lítio que ocupam o espaço intersticial dos materiais de hospedagem podem ser inseridos e removidos reversivelmente. Reproduzido e adaptado de [30].

- **Conversão:** Em materiais do tipo conversão (compostos de metais de transição), a reação de conversão é baseada no deslocamento do metal de transição por íons de lítio durante o processo de litiação.

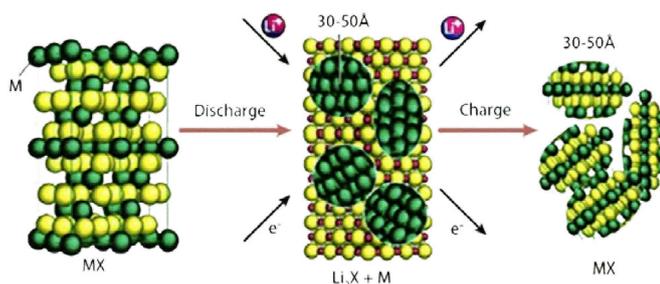


Figura 7 – Processo de conversão em materiais de eletrodo. Para as reações de conversão, ocorre uma transformação de fase entre a fase metálica e o óxido. Reproduzido e adaptado de [30].

- **Liga:** No terceiro tipo de material de eletrodo negativo, o Li forma ligas com esses materiais, o que envolve a quebra das ligações entre os átomos hospedeiros, causando mudanças estruturais dramáticas no processo. Uma vez que a estrutura atômica do hospedeiro não restringe a reação, os materiais anódicos que formam ligas podem ter uma capacidade específica muito maior do que os materiais de eletrodo de intercalação. No entanto, o grande número de átomos de Li que podem ser inseridos nesses materiais causa mudanças extremas de volume. As alterações volumétricas e estruturais durante a inserção e extração de Li geralmente resultam em rápida deterioração da capacidade específica com ciclagem devido à fratura mecânica/decrepitação de partículas e reações laterais irreversíveis com o eletrólito orgânico que são exacerbadas por alterações de volume.

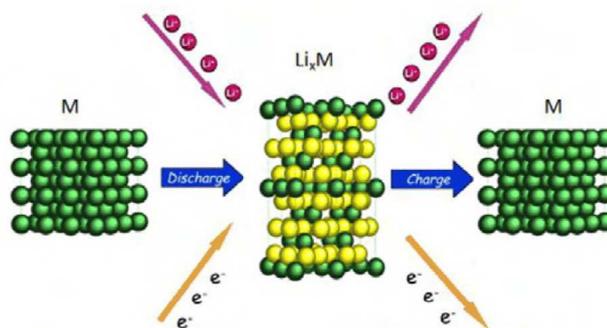


Figura 8 – Processo de liga em materiais de eletrodo. O metal se transforma em uma liga durante a reação eletroquímica nos materiais de liga. Reproduzido e adaptado de [30].

O silício pertence a terceira classe, aos materiais do tipo liga (*alloying*). Durante o processo eletroquímico de litiação do silício cristalino (c-Si) ocorre uma transição de fase cristalina para amorfa (a-Si), formando um siliceto amorfo litiado (Li_xSi). As duas fases são separadas por uma frente de reação de espessura nanométrica. Usando microscopia eletrônica de transmissão in situ (TEM), Liu et al.[31] observaram uma interface nítida (cerca de 3-4 camadas atômicas de espessura) entre o silício cristalino e uma liga amorfa de Li_xSi . A Figura 9 esquematiza o mecanismo de duas fases da litiação do silício. Na escala atômica, esse comportamento bifásico provavelmente ocorre devido à grande energia de ativação necessária para quebrar a matriz cristalina de Si: uma alta concentração de átomos de Li perto da frente de reação é necessária para enfraquecer as ligações Si-Si, levando a cinética de litiação e o comportamento bifásico observado.

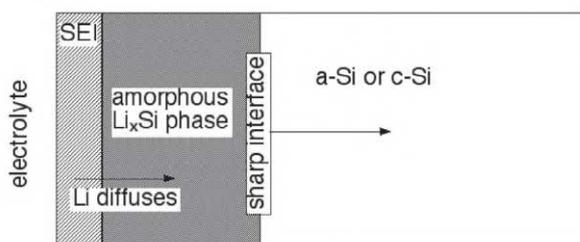


Figura 9 – Representação esquemática do mecanismo de duas fases da litiação do silício. Reproduzido e adaptado de [25].

A fase amorfa litiada que se forma às custas do Si cristalino é altamente litiada, com $x = 3,4 \pm 0,2$ átomos de Li por átomo de Si (isso é próximo à estequiometria do terminal comumente relatado fase cristalina à temperatura ambiente, onde $x = 3,75$). A formação de Si altamente litiado na frente de reação faz com que a maior parte da expansão de volume ocorra bem na frente, o que leva a enormes gradientes na tensão de transformação.

No sistema Li-Si, quatro fases intermediárias de equilíbrio foram encontradas a altas temperaturas ($\sim 475^\circ C$), cuja composição nominal dessas fases são $Li_{12}Si_7$, Li_7Si_3 ,

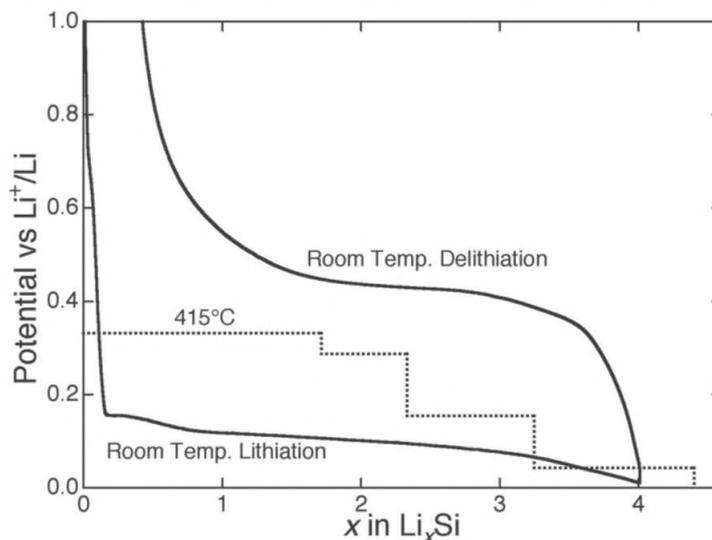


Figura 10 – Curva de titulação coulométrica para o sistema Li-Si a 415 °C (linha pontilhada) e carga/descarga galvanostática de um eletrodo de pó de Si à temperatura ambiente (linha contínua). O perfil de voltagem escalonada do experimento de alta temperatura é indicativo de uma série de reações bifásicas. Em contraste, a litiação à temperatura ambiente mostra um único platô gradualmente inclinado e uma grande histerese entre a litiação e a delitiação. Reproduzido e adaptado de [27].

$Li_{13}Si_4$ e $Li_{22}Si_5$. A formação sequencial desses compostos resulta em um perfil de tensão galvanostática escalonada durante experimentos eletroquímicos de alta temperatura, como mostrado na Figura 10. À temperatura ambiente a curva de descarga apresenta apenas um único platô entre 1.0 e 0.0 V. Na verdade, o silício e o lítio não formam nenhuma das quatro fases durante a litiação eletroquímica à temperatura ambiente, mas, em vez disso, passam por uma transição de fase de cristalina para uma fase litiada amorfa. O único platô de tensão observado durante a liga de Li com Si cristalino à temperatura ambiente (linha sólida na Figura 10) é claramente diferente do perfil de tensão de equilíbrio em alta temperatura (linha pontilhada na Figura 10). Isso ocorre porque o processo de litiação à temperatura ambiente envolve a amorfização eletroquímica do estado sólido e resulta na formação de uma fase metaestável amorfa Li_xSi em vez dos compostos intermetálicos em equilíbrio. Esta fase amorfa de silício litiado cristaliza-se no final da litiação, formando uma fase metaestável de $Li_{15}Si_4$. Esta estequiometria determina que a capacidade teórica do Si é de 3579 mAh/g, não amplamente divulgada 4200 mAh/g, que corresponde à fase $Li_{22}Si_5$. Embora estudos mostrem que a capacidade inicial de litiação superior a 3579 mAh/g, à temperatura ambiente, a capacidade extra é atribuída principalmente à litiação de óxidos de superfície e/ou formação de interface de eletrólito sólido (SEI).

4.2 EXPANSÃO ANISOTRÓPICA DO Si DURANTE A LITIAÇÃO

Como mencionado anteriormente, a fratura devido a grandes mudanças de volume durante a litiação e delitiação é uma causa significativa de queda de capacidade em ânodos de Si. Para entender a fratura, primeiro é necessário entender a natureza da expansão e contração durante a litiação/delitiação. Numa tentativa de elucidar a expansão do silício, Lee et al.[32] projetaram e fabricaram nanopilares especiais de Si na direções axiais $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$ para investigar a evolução estrutural e morfológica do Si cristalino durante a litiação. Esses nanopilares são vantajosos para este estudo devido a:

1. A técnica de fabricação de nanopilares de Si com várias orientações cristalinas axiais iguais ao substrato de Si está bem estabelecida;
2. Os nanopilares são uniformes em largura e altura, e todos ficam verticalmente em um substrato fixo, o que simplifica a observação de mudanças dimensionais;
3. As orientações cristalinas do nanopilar podem ser facilmente determinadas durante as observações.

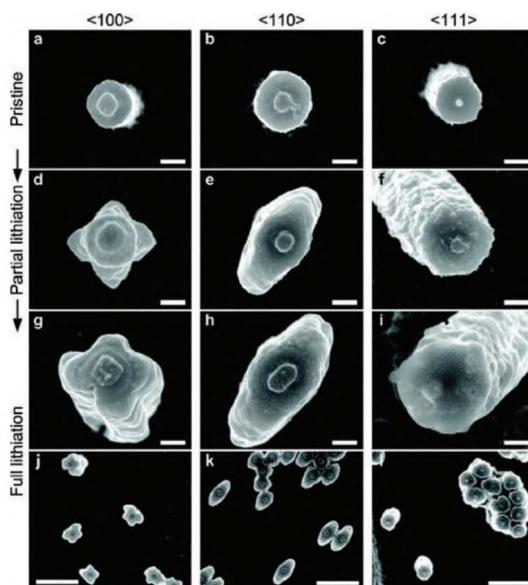


Figura 11 – Expansão lateral anisotrópica de nanopilares de Si cristalino com três orientações axiais diferentes ($\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$). (a-l) Imagens SEM de visão superior de nanopilares de Si de cada orientação cristalina e cada estado de litiação. Os pilares $\langle 100 \rangle$ orientados axialmente são mostrados na coluna da esquerda, os pilares $\langle 110 \rangle$ são mostrados na coluna do meio e os pilares $\langle 111 \rangle$ são mostrados na coluna da direita. A linha superior mostra pilares intactos, a segunda linha mostra pilares parcialmente litiados mantidos a 120 mV vs Li/Li⁺, e a terceira linha mostra pilares totalmente litiados mantidos a 10 mV vs Li/Li⁺. As imagens na quarta linha mostram vistas de baixa ampliação de pilares totalmente litiados de cada orientação axial. Barras de escala de (a) a (i) são 200 nm e de (j) a (l) são 2 μ m. Reproduzido e adaptado de [32].

A Figura 11 mostra a visão superior do processo de expansão dos nanopilares de Si em três diferentes orientações axiais $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$ após litiação via SEM (*Scanning Electron Microscopy*). É perceptível que após a litiação os nanopilares exibem uma expansão anisotrópica em que os comportamentos de expansão são diferentes para cada uma das orientações. As seções transversais inicialmente circulares de nanopilares com orientações axiais $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$ se expandiram em formas cruzadas, elipses e hexagonais, respectivamente, conforme mostrado na Figura 11. Acredita-se que a rápida difusão ao longo da direção $\langle 110 \rangle$ e a deformação plástica da liga amorfa Li-Si desempenham um papel importante nessas expansões anisotrópicas.

A Figura 12 esquematiza uma explicação para as diferentes expansões transversais de nanopilares de silício após a litiação. No Si puro, a direção cristalográfica $\langle 110 \rangle$ tem canais maiores em comparação com a direção $\langle 100 \rangle$ ou $\langle 111 \rangle$. Assim, a barreira de energia para a difusão do íon de lítio ao longo da direção $\langle 110 \rangle$ deve ser a mais baixa. Após a

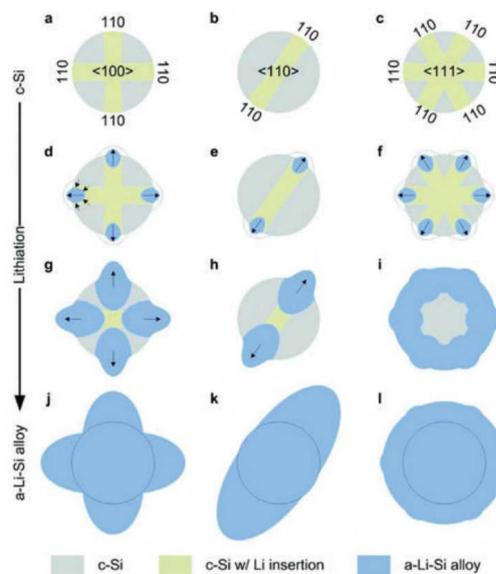


Figura 12 – Esquema explicando a expansão anisotrópica de nanopilares de Si. (a-c) Li se difunde ao longo das direções laterais $\langle 110 \rangle$ em cada pilar cristalino. Verde indica as zonas nas quais o Li se difunde primeiro. (d-f) A amorfização (azul) começa na superfície do pilar ao longo das direções $\langle 110 \rangle$ devido à concentração relativamente alta de Li. O material amorfo é limitado pelas regiões cristalinas circundantes e se deforma. (g,h) Com mais litiação, os pilares $\langle 100 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$ ainda têm regiões cristalinas remanescentes no núcleo e perto das bordas, e isso direciona as regiões amorfas a continuarem se expandindo ao longo das direções $\langle 110 \rangle$. (i) No pilar de orientação $\langle 111 \rangle$, as regiões amorfas externas se fundem no início do processo de litiação. (j,k) Na litiação total, os pilares $\langle 100 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$ orientados axialmente se expandem para uma forma de cruz e uma elipse à medida que as regiões amorfas são deslocadas para fora. (l) O pilar $\langle 111 \rangle$ expande relativamente isotropicamente. Reproduzido e adaptado de [32].

litiação, os íons de Li sofrerão uma difusão mais rápida no cristal de Si a partir das paredes laterais do nanopilar ao longo das direções $\langle 110 \rangle$ (zonas verdes na Figura 12), enquanto uma difusão menor ocorrerá nas outras direções laterais (zonas cinza claro na Figura 12). À medida que a litiação prossegue, a amorfização do cristal de Si ocorrerá primeiro nas superfícies $\{110\}$ por causa da maior concentração de Li ali (taxa de difusão rápida), que é indicada como a zona azul. A liga amorfa Li-Si é muito mais fraca que o Si cristalino em termos de resistência ao escoamento, de modo que a liga amorfa Li-Si será empurrada para longe da interface bifásica cristalina|amorfa, uma vez que começa a se expandir em volume. A região amorfa continua crescendo durante a litiação, e a liga Li-Si previamente deformada é empurrada para fora em maior extensão.

As taxas de expansão dimensional ao longo das direções laterais $\langle 110 \rangle$ e $\langle 100 \rangle$ foram medidas como 245% e 49%, respectivamente, o que significa que, neste caso, as superfícies $\{110\}$ experimentam uma mudança dimensional aproximadamente cinco vezes maior que a superfícies $\{100\}$. As taxas médias de expansão de volume geral de pilares com orientações axiais $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$ foram medidas como 242,7%, 270,8% e 263,8%, respectivamente [32].

Para determinar as causas subjacentes da expansão anisotrópica, é útil examinar a estrutura da frente de reação. Enquanto a caracterização *in situ* SEM fornece informações específicas do plano cristalino, *in situ* TEM oferece uma imagem de resolução atômica

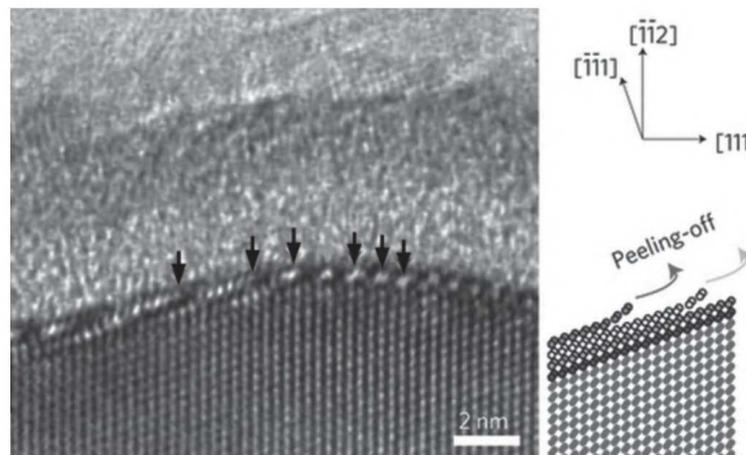


Figura 13 – Imagem TEM *in situ* de alta resolução frente de reação de Si/Li_xSi orientado $\{112\}$ durante a litiação de um nanofio de Si cristalino. A região da interface amorfa/cristalina tem alguns átomos de espessura, e a rede cristalina do Si é altamente distorcida nesta região. Os planos Si $\{111\}$ na frente de reação são marcados por setas. Conforme mostrado no esquema a seguir, a rede de Si é quebrada pela penetração de Li entre os planos $\{111\}$ na interface e o desprendimento desses planos. Assim, a orientação dos planos $\{111\}$ em relação à interface controla a taxa de reação na interface e leva à expansão anisotrópica durante a litiação. Reproduzido e adaptado de [31].

para o processo de litiação de silício. *In situ* experimentos TEM realizados por Liu et al.[31] revelaram os mecanismos em escala atômica do processo de litiação e verificaram que a expansão anisotrópica se deve a diferenças na mobilidade interfacial de diferentes planos cristalográficos durante a litiação. Verificou-se que é cineticamente mais fácil para os átomos de Li penetrar e quebrar a rede cristalina do Si ao longo das direções laterais $\langle 110 \rangle$ e $\langle 112 \rangle$ do que ao longo das direções $\langle 111 \rangle$. Curiosamente, um mecanismo de borda de litiação foi observado diretamente, no qual há uma remoção de camada por camada de facetas $\{111\}$ controla a cinética do processo de litiação, conforme mostrado na Figura 13. A penetração de Li através de planos $\{111\}$ compactos nunca foi observada; em vez disso, esses planos foram arrancados e divididos em átomos de Si individuais.

4.3 MECANISMO ATÔMICO DE INSERÇÃO DE LI EM c-SI

Utilizando ressonância magnética nuclear *ex situ* de Li (NMR) e análise de função de distribuição de pares (PDF) de dados de raios-X, Key et al.[33] elucidou com sucesso o mecanismo de litiação/delitiação de silício e forneceu uma ilustração conforme mostrado na Figura 14. Como resultado um modelo de litiação/delitiação para a primeira descarga e os seguintes ciclos de carga/descarga do c-Si foi proposto.

Primeira descarga: Durante a primeira descarga, em geral, o processo de litiação é esperado começar na/ou próximo a superfície da estrutura de Si (Figura 14, I), onde o Li presente no eletrólito tem acesso ao silício através da interface eletrolítica sólida (SEI). A significativa expansão de volume associada à litiação do Si também favorece uma frente de reação que começa na superfície. Inicialmente, os íons de Li entram na estrutura de Si a partir dos sítios de superfície formando sítios intersticiais. A presença de Li e o aumento da densidade eletrônica à estrutura de silício enfraquece a rede de Si ao redor do Li, eventualmente resultando na quebra da ligação Si-Si e na formação de pequenos aglomerados de Si (carregados negativamente) cercados por íons de Li (Figura 14, II). Dada (a) a grande energia de ativação associada à quebra da ligação Si-Si, particularmente para Si cristalino, e (b) a expansão de volume associada à inserção de Li, uma vez iniciada a quebra da ligação Si-Si, será (cineticamente) mais fácil continuar a quebrar esses aglomerados de Si, em vez de continuar a litiar e quebrar mais da estrutura de Si. Como resultado, haverá uma competição entre os dois processos (ou seja, reação com a estrutura vs os *clusters*), ambos os fatores (a cinética e a expansão do volume) impedem o sistema de atingir o equilíbrio termodinâmico mesmo se o potencial for removido e o sistema é permitido relaxar. A litiação continua até que todos os átomos de silício da matriz de diamante são consumidos através de quebras de ligação (Figura 14, III, $Li_{2.33}Si$). Então a fase amorfa Li-Si cristaliza para formar a fase $Li_{15+\delta}Si_4$ (a cerca de 50 mV), porque neste ponto final a fase amorfa é amplamente dominada por ânions de Si isolados com apenas alguns aglomerados de Si restantes (Figura 14, IV).

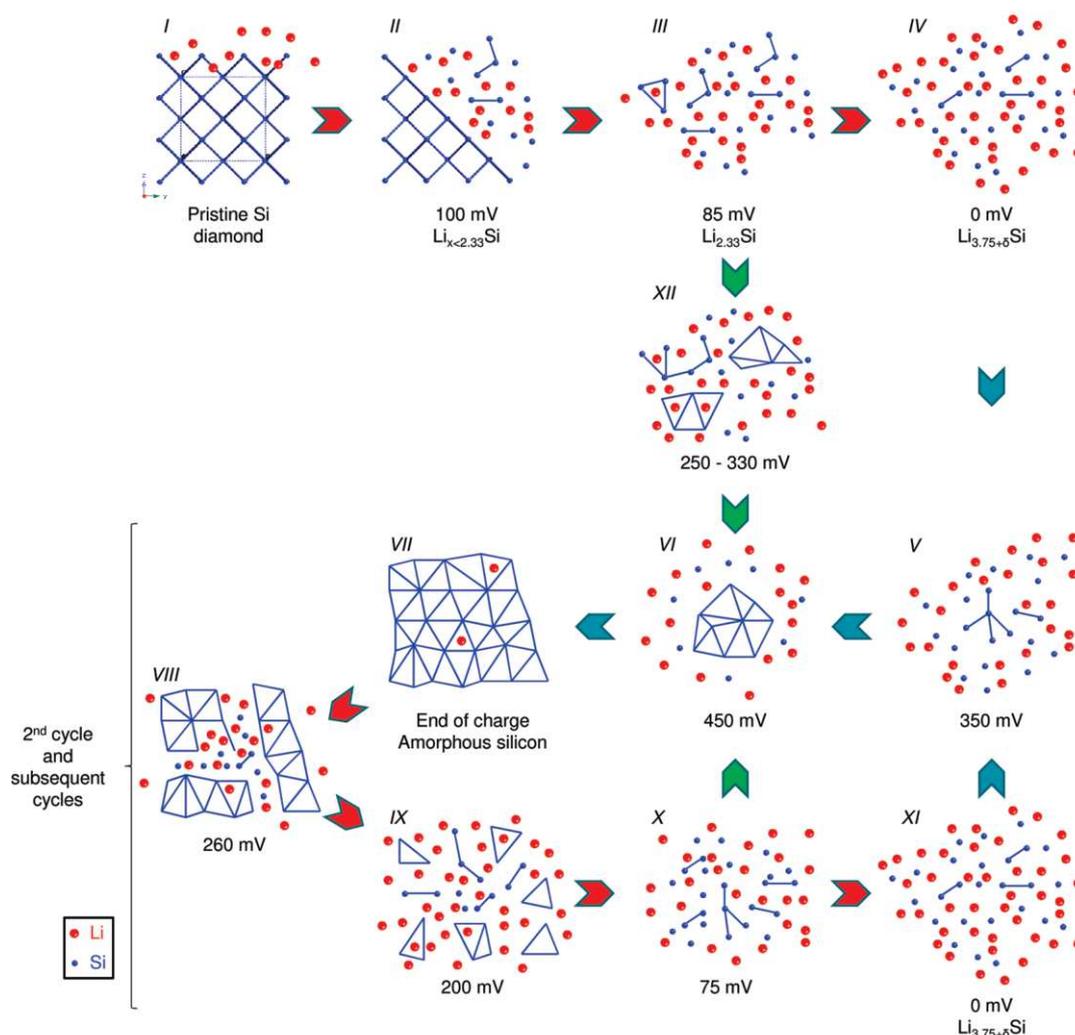


Figura 14 – Ilustração dos mecanismos pelos quais o silício é litiado e delitiado. I a IV corresponde à litição do silício cristalino descarregado até 0 mV. As setas vermelhas indicam as etapas de descarga, enquanto as setas azuis e verdes indicam as etapas de carga. V a VIII correspondem à delitição de silício totalmente litiado, e VIII a XI correspondem à relitição de silício amorfo para formar silício totalmente litiado para o ciclo $\#x$ ($x > 1$). Reproduzido e adaptado de [33].

Primeira carga: O mecanismo de delitição da fase totalmente litiada começa a partir de alguns núcleos, que vêm das fases de litição incompletas remanescentes ou são recém-formados após a delitição. A fase amorfa (delitiada) de Si cresce diretamente a partir desses núcleos sem formação óbvia de quaisquer estruturas/fases intermediárias com múltiplos pequenos aglomerados. A fase final de Si amorfo formada no final da delitição contém Si tetraedros, mas não há ordem de longo alcance, mesmo nenhuma ordem além da segunda camada de coordenação de silício. O mecanismo de delitição é mostrado na Figura 14 de IV a VIII. Ao contrário da litição do silício cristalino, a delitição do $Li_{15}Si_4$ pode, em princípio, proceder tanto da superfície quanto do volume devido à alta difusividade do lítio nas fases litiadas.

A delitiação de $Li_{15}Si_4$ deve produzir aglomerados de Si se seguir a via termodinâmica, e estes ainda não foram observados (por experimentos de RMN). Parece que uma vez que um sítio de nucleação (um pequeno aglomerado de Si) é formado, este serve como ponto de partida para o subsequente crescimento de uma matriz de silício amorfo. O crescimento é promovido pela rápida difusão do Li^+ na fase Li_xSi . O crescimento contínuo de um aglomerado de Si recém-gerado (ou um defeito existente que permanece não litiado no final da primeira descarga) é favorecido pela nucleação para formar um novo aglomerado de Si, porque o último exigiria dois ânions de Si altamente carregados negativamente (com carga formal de aproximadamente 4-) no $Li_{15}Si_4$ para migrar mais perto o suficiente para combinar. Em nítido contraste, a migração de um ânion Si (4-) para um aglomerado de Si pré-existente crescente, que tem uma carga formal muito menor (por átomo de Si), deve ocorrer de forma mais favorável energeticamente (Figura 14, V a VI). Assim, a fase Li_xSi com íons de Si isolados é gradualmente delitiada para formar uma fase de Si amorfo. Vários íons de lítio permanecem inevitavelmente no a-Si; estes são atribuídos ao Li superficial em domínios a-Si maiores ou Li que coordenam aglomerados de Si muito maiores.

Segunda descarga: Após a litição, a matriz de silício amorfo pode ser litiada de forma homogênea, sem direções cristalográficas preferidas, de modo que toda a estrutura pode ser parcialmente litiada em voltagens mais altas com um potencial significativamente reduzido do que o necessário para quebrar a matriz silício cristalino, quebrando parcialmente o rede de silício amorfo. O processo eletroquímico de baixa voltagem é atribuído à quebra posterior dos aglomerados de silício litiados, e a fase amorfa recristaliza no final da litição, atingindo a fase totalmente litiada. Especificamente, a segunda descarga do Si amorfo (Figura 14, de VIII a XI) ocorre pela quebra da matriz de Si amorfo para formar aglomerados de silício. A matriz de silício amorfo é mais aberta do que a cristalina e, conseqüentemente, pode facilitar a penetração do lítio, resultando na litição quase completa de toda a matriz de Si, formando aglomerados de Si no final do processo de alta voltagem (Figura 14, IX). Sucessivamente, esses aglomerados de Si são posteriormente litiados e fragmentados (Figura 14, X). Ao final da segunda descarga completa (0 mV vs Li/Li^+), ocorre a recristalização da fase $Li_{15+\delta}Si_4$ totalmente litiada 14, XI).

Carga após uma descarga parcial: O diferente mecanismo de delitiação que segue a descarga parcial a 85 mV é atribuído principalmente à presença de mais aglomerados de Si em comparação com o estado a 0 mV. Os aglomerados de Si restantes servem como locais de nucleação dentro da fase a- Li_xSi , e esses aglomerados crescem durante o processo de carga de baixa voltagem (delitiação), através da inclusão de átomos de Si isolados, bem como possivelmente pela fusão com alguns de outros aglomerados menores (Figura 14, setas verdes, de III a XII a VII/de X a VI a VII). Durante a delitiação de alta voltagem, os pequenos aglomerados se fundem, formando domínios a-Si maiores à medida que a extração de Li prossegue. A existência de um maior número de núcleos de Si permite que

a delitiação siga um caminho que é a reversão do processo durante a descarga.

4.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS, ESTRESSE, RACHADURAS E FALHA MECÂNICA DOS ELETRODOS DE SI

Como reportado anteriormente, o processo inicial de litiação do Si ocorre através de um mecanismo de duas fases, com uma camada entre as fases possuindo propriedades estruturais diferentes. Para ciclos subsequentes há o envolvimento uma única fase e, mecanismos contínuos de litiação que proporcionam um grande armazenamento de lítio na estrutura de silício. No entanto, o estado litiado resulta em mudanças de volume muito grandes durante o ciclo. Em qualquer caso, gera-se uma tensão muito elevada. Esta alta tensão pode induzir rachaduras, pulverização, deslaminagem (ou seja, perda de contato do material do eletrodo com o coletor de corrente); portanto, ciclabilidade reduzida. Assim como é necessário compreender as transformações de fase e mudanças de volume durante a litiação e delitiação de eletrodos de Si, é igualmente importante entender as tensões mecânicas que se desenvolvem devido a essas mudanças de volume.

MODELAGEM DE TENSÕES E FRATURA DURANTE CARGA E DESCARGA ELETROQUÍMICA

Para entender melhor a relação entre mudanças de volume e fratura durante carga e descarga, tem havido esforços para modelar as tensões que surgem durante a litiação e delitiação de estruturas de Si. Um dos primeiros modelos tem enfoque nas tensões induzidas por difusão devido ao processo monofásico de litiação/delitiação. Tensões induzidas por difusão geralmente surgem de mudanças de volume não homogêneas resultantes de gradientes de concentração de Li dentro do Si. Por exemplo, durante a inserção de Li em uma partícula esférica, a camada externa aumenta de volume, mas a região interna contém menos Li e se expande em menor grau. Este gradiente de tensão dá origem a tensões que variam ao longo da partícula. Tensões induzidas por difusão foram descritas através de modelos analíticos e elementos finitos. Utilizando um modelo contínuo para descrever o estresse durante a expansão do volume e a contração de uma partícula esférica, Christensen e Newman[34], obtiveram uma importante conclusão. Eles concluíram que a tensão hidrostática na casca externa é compressiva durante a inserção do Li e tracionada durante a extração, enquanto a tensão hidrostática no núcleo da partícula é o oposto. Em estudos realizados por Cheng, Verbrugge e colaboradores [34, 35, 36, 37, 38, 39] foram desenvolvidas soluções elásticas lineares analíticas para as tensões induzidas por difusão dependentes do tempo que surgem em estruturas sólidas sob uma variedade de condições. Eles mostraram que as tensões superficiais em pequenas nanoestruturas podem afetar os perfis de tensão durante o carregamento e o descarregamento.

Recentemente, experimentos *in situ* medindo a evolução do estresse em ânodos de Si amorfo de filme fino durante a litiação/delitiação indicaram que tanto o escoamento elástico quanto o escoamento plástico ocorrem [40]. Zhao et al.[41], mostraram que a deformação plástica em uma partícula esférica de Si pode diminuir significativamente a magnitude das tensões dependentes da taxa de carregamento que se desenvolvem. Isso indica que os materiais com menor resistência ao escoamento elástico são menos propensos à fratura. Além disso, durante a litiação, a deformação plástica foi prevista para ocorrer principalmente na região da camada externa da partícula, onde a concentração de Li é maior, enquanto a deformação plástica não ocorre no interior da partícula.

Um outro modelo, busca elucidar a evolução do estresse durante a litiação bifásica. A modelagem da litiação bifásica de partículas cristalinas de Si com diferentes geometrias mostrou que o estado de tensão é bastante diferente do caso monofásico. Um resultado importante é que durante a litiação de partículas cristalinas esféricas, uma tensão de arco de tração significativa pode se desenvolver na superfície, enquanto a compressão hidrostática está presente no núcleo de Si cristalino. Este estado de tensão é o oposto das previsões da maioria dos modelos de litiação monofásica. Durante a litiação bifásica das partículas de Si, o arco de tensão na superfície da partícula surge porque a frente de reação que avança torna-se cercada por uma camada de Li_xSi já litiada. A litiação adicional na frente de reação causa a expansão do volume na frente, que empurra o material já litiado para perto da superfície e, eventualmente, causa tensão de aro. A tensão circular de tração na superfície do caso cristalino pode levar à iniciação de trincas na superfície das partículas, conforme confirmado em experimentos [42].

Além de estudar a evolução do estresse durante a carga e descarga de Si, muito trabalho tem sido feito para estudar os mecanismos subjacentes à fratura. Isso é importante porque o crescimento de trincas é influenciado tanto pela tensão presente quanto pelas escalas de comprimento envolvidas. Huggins e Nix[43] desenvolveram um modelo para levar em conta a influência do tamanho da partícula no fenômeno de fratura. Usando uma geometria de placa de bicamada simplificada, eles previram que, para valores específicos de tenacidade à fratura e tensão de transformação volumétrica, deveria haver um tamanho crítico abaixo do qual a fratura não ocorrerá em uma estrutura de eletrodo.

ESTUDOS EXPERIMENTAIS DE EFEITOS DE ESTRESSE EM FRATURA E LITIAÇÃO

Nos parágrafos anteriores, foram discutidos brevemente alguns modelos que foram desenvolvidos para descrever a evolução do estresse durante a inserção/extração e como as trincas se formam e crescem. Nas próximas linhas nos concentramos em experimentos relacionados à medição de tensões e o efeito da tensão na fratura, potencial eletroquímico e cinética de litiação.

Em estudos realizados por Sethuraman et al.[40] e similarmente por Lee et al.[44], onde avaliaram a evolução do estresse em filmes finos de Si durante a inserção/extração de Li, utilizando técnicas de curvatura de pastilhas *in situ*, foram realizadas medições de tensões de fluxo de compressão e tração superiores a 1 GPa durante a inserção e extração de Li (respectivamente) em filmes de Si amorfo. Entre outros resultados reportados, está o fato que durante os estágios iniciais de litiação, o filme sofre carga elástica. Com uma capacidade de cerca de 300 mAhg^{-1} , o filme cede e a deformação plástica começa a ocorrer, com o fluxo plástico continuando durante o restante da litiação. Após a delitiação, ocorre um comportamento semelhante, mas com tensões biaxiais de tração em vez de compressivas. Essas importantes medições revelam a existência de grandes tensões de fluxo e comportamento de fluxo plástico extenso durante as transformações de fase.

Uma vez que foi demonstrado que tensões hidrostáticas relativamente grandes (nível $\sim \text{GPa}$) existem em ânodos de Si durante a inserção/extração de Li, isso influencia a energia livre de Gibbs da reação e, portanto, o potencial eletroquímico medido. Com base no experimento de estresse, Sethuraman e colaboradores [45], calcularam e mediram uma contribuição de algumas centenas de mV de tensão para a histerese de tensão observada durante a carga e descarga. Essa histerese de tensão também é prejudicial, pois resulta em menor eficiência energética da bateria, além de dificultar a determinação do estado de carga da bateria.

Além dos efeitos de estresse mencionados acima, também foi previsto que o estresse pode alterar a taxa de litiação em nanoestruturas individuais. Em particular, as grandes tensões que se desenvolvem na interface $\text{Si}/\text{Li}_x\text{Si}$ durante a litiação de nanopartículas ou nanofios cristalinos de Si podem influenciar a natureza da reação de uma maneira única; Especificamente, o estresse atua para diminuir gradualmente a força motriz termodinâmica para litiação à medida que a reação progride [46]. Um estudo experimental TEM *in situ* por McDowell et al.[47] demonstraram os efeitos do estresse na reação de litiação analisando a litiação em tempo real de nanopartículas de Si individuais. Verificou-se que a frente de reação diminui significativamente à medida que o núcleo de Si cristalino é consumido, enquanto a cinética tradicional controlada pela frente de reação prevê uma taxa de litiação constante. A análise dos dados sugere fortemente que o aumento da compressão hidrostática perto da interface durante a litiação causa a desaceleração da taxa de reação. Um estudo posterior mostrou que um comportamento semelhante ocorre em nanofios, onde a forma cilíndrica resulta em tensões semelhantes às das nanopartículas esféricas. Em ambos os casos, a desaceleração da frente de reação surge devido à expansão volumétrica extrema na interface de duas fases e, como tal, é bastante diferente de outros sistemas de materiais de bateria. Esse comportamento também tem consequências diretas para a operação da bateria, pois a desaceleração da reação pode limitar as taxas de carregamento.

As tensões que existem em filmes finos de Si amorfo durante a ciclagem são devidas

tanto à restrição do substrato quanto aos gradientes de concentração de Li no próprio filme. A fratura também foi investigada em estruturas de Si sem morfologias de filme fino. Eventos acústicos correspondentes à fratura de partículas foram detectados ao longo da ciclagem, com um aumento na frequência de eventos de fratura durante a litiação inicial do Si cristalino em comparação com os ciclos posteriores. As tensões que existem em filmes finos de Si amorfo durante a ciclagem são devidas tanto à restrição do substrato quanto aos gradientes de concentração de Li no próprio filme. Eventos acústicos correspondentes à fratura de partículas foram detectados ao longo da ciclagem, com um aumento na frequência de eventos de fratura durante a litiação inicial do Si cristalino em comparação com os ciclos posteriores. Os autores também realizaram SEM, e rachaduras na superfície das partículas foram observadas após a primeira litiação. Após a primeira delitiação, as partículas tinham uma aparência semelhante, mas as rachaduras eram menos severas devido ao encolhimento das partículas. Depois de cinco ciclos, uma multidão de rachaduras menores apareceu nas grandes fissuras e muitas das partículas iniciais foram pulverizadas em partículas menores.

É evidente a partir desses experimentos que a fratura de partículas cristalinas de Si durante a primeira litiação é severa e pode contribuir para a perda de capacidade irreversível do primeiro ciclo comumente observada em eletrodos de Si, mas até recentemente esse fenômeno não era compreendido no nível de partícula única. Para explorar esta questão, Liu et al.[42] usou técnicas TEM in situ para visualizar a fratura durante a litiação de partículas cristalinas de Si com tamanhos variando de $\sim 20nm$ a centenas de nm. Verificou-se que as trincas se iniciam na superfície das partículas durante o movimento da frente de reação na partícula. Além disso, o tamanho de partícula crítico para fratura foi estimado em cerca de 150 nm com base nos experimentos. O início da trinca na superfície é uma consequência direta do estado de tensão que existe durante a litificação de partículas cristalinas.

Em estudo realizado por Lee et al.[48], utilizando nanopilares de Si cristalino nas direções $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$, verificou-se após a litiação que muitos pilares apresentavam rachaduras na superfície, e a ocorrência de fraturas dependia do tamanho e da taxa de litiação. Outra conclusão importante deste estudo é que a expansão anisotrópica durante a litiação de nanoestruturas cristalinas de Si influencia a localização de trincas. Para pilares com todas as três orientações axiais, é claro que as fissuras estão localizadas principalmente entre os planos vizinhos $\{110\}$. Lembrando que os planos $\langle 110 \rangle$ são os locais de litiação e expansão preferenciais, isso sugere que a expansão anisotrópica resulta em intensificação de tensão na superfície entre os planos $\{110\}$, o que causa fratura.

MEDIÇÕES DE PROPRIEDADES MECÂNICAS DE LIGAS LI-SI

Compreender as propriedades mecânicas dos compostos de Li-Si é de extrema importância, uma vez que, a composição e a estrutura de Li_xSi influênciam diretamente nas propriedades mecânicas. Vale ainda ressaltar que essas propriedades têm um papel significativo nos processos de degradação. Devido à instabilidade desses compostos em ambientes abertos, medir as propriedades mecânicas tem sido um desafio. Cada técnica de medição influencia na modelagem do estresse. Em estudos desenvolvidos por Sethuraman et al.[40], usando técnicas de curvatura de pastilhas (*wafer-curvature techniques*), foram medidos o módulo biaxial de filmes finos de Si amorfo durante a litiação eletroquímica e descobriu que o módulo biaxial varia de ~ 70 GPa para Si levemente litiado a ~ 35 GPa para Si altamente litiado. Utilizando nano-indentação em amostras de ligas *bulk* de $Li_{12}Si_7$ e $Li_{22}Si_5$ Ratchford et al.; Ratchford et al.[49, 50], mediu o módulo de Young cujos valores foram de $52,0 \pm 8,2$ GPa e $35,4 \pm 4,3$ GPa, respectivamente. Além disso, Hertzberg, Benson e Yushin[51], utilizando também a técnica de nano-indentação, estudaram filmes de Si eletroquimicamente litiados, e relataram o módulo de Young e a dureza em função da extensão da litiação. Em paralelo, utilizando cálculos através da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), Shenoy, Johari e Qi[52] estudaram propriedades elásticas das fases amorfa e cristalina durante a litiação de ânodos de Si. Eles verificaram que à medida que a concentração de lítio aumenta, o módulo de Young do Li_xSi diminui de 95 GPa ($x = 0$ para Si amorfo) para 38 GPa ($x = 3,75$).

Como observado, degradações mecânicas e estruturais ameaçam a estabilidade cíclica de eletrodos de Si de alta capacidade. Medir as propriedades mecânicas, quantificar a evolução da tensão e analisar o comportamento de fratura dos eletrodos de Si forma a base para entender o rápido desvanecimento da capacidade do Si. Essas medições fornecem propriedades mecânicas indispensáveis para o desenvolvimento de estratégias para superar a degradação mecânica e eletroquímica acoplada de eletrodos à base de Si

5 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Para compreender as propriedades sejam elas mecânicas, eletrônicas, térmicas, óticas e magnéticas que os materiais possuem, é necessário buscar em um nível mais fundamental como nosso mundo é construído e, conseqüentemente desenvolver metodologias e técnicas capazes de nos auxiliar ao longo deste percurso. Assim, faz necessário descrever partindo da unidade básica formadora dos materiais - os átomos - como estes estão distribuídos espacialmente e como se interagem, resultando nas propriedades citadas anteriormente.

Como este trabalho trata de simulações computacionais teóricas de sistemas em escala nanométrica, adotamos a técnica mais utilizada e eficiente para lidar com sucesso este tipo de estudo. Para entender as propriedades mecânicas e eletrônicas do estado fundamental dos sistemas, utilizamos a abordagem *ab initio* baseada na metodologia da Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

5.1 O PROBLEMA DE MUITOS CORPOS

Um dos principais objetivos da Física da Matéria Condensada e da Química Quântica é o estudo teórico das propriedades eletrônicas dos materiais. Para entender o comportamento de sistemas que vão desde átomos, moléculas e nanoestruturas para sistemas mais complexos, a resolução da equação de Schrödinger [53] tornou-se a tarefa fundamental e principal do problema da teoria de muitos corpos.

Da Mecânica Quântica, a equação de Schrödinger independente do tempo assume a forma:

$$\widehat{H}\Psi(\mathbf{r}) = E_{total}\Psi(\mathbf{r}) \quad (5.1)$$

onde \widehat{H} é operador Hamiltoniano contendo os termos de energia cinética e potencial, Ψ a função de onda associada as posições das partículas quânticas em uma dada região de interesse, ou de um autoestado do operador \widehat{H} , e E_{total} a energia associada ao estado da função de onda.

Quando tratamos muitos elétrons e muitos núcleos juntos devemos introduzir a chama da função de onda de muitos corpos, Ψ_{MB} , no qual depende das posições de cada elétron e cada núcleo no sistema. No caso de N elétrons com coordenadas $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ e M núcleos com coordenadas $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M$ temos,

$$\Psi_{MB} = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M) \quad (5.2)$$

Formalmente podemos escrever o Hamiltoniano

$$\begin{aligned} \widehat{H} = & -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} - \sum_{i,I} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \end{aligned} \quad (5.3)$$

onde as duas primeiras somatórias contêm a informação da energia cinética dos N elétrons e dos M núcleos. As massas dos elétrons e dos núcleos são indicados por m_e e M . Em sequência temos a repulsão coulombiana entre o pares de elétrons em que índices i e j vão de 1 a N . Os termos $i = j$ são excluídos porque o elétron não repele a si mesmo, por isso a existência do fator $1/2$ para contar somente a contribuição de um par. Em seguida, temos a repulsão coulombiana entre o pares de núcleos. Os índices I e J vão de 1 até M e Z_I representa os números atômicos. Por último, temos a atração coulombiana entre o elétrons e núcleos com i de 1 até N e I de 1 até M . Combinando as equações (5.2) e (5.3), a equação (5.1) se torna:

$$\begin{aligned} \left[-\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} - \sum_{i,I} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \right] \Psi_{MB} = E_{total} \Psi_{MB} \end{aligned} \quad (5.4)$$

A equação (5.4) é praticamente tudo que precisamos para estudar o comportamento dos materiais em equilíbrio. Se fosse possível resolver esta equação e encontrar um autoestado com a energia mais baixa, no qual é chamada de estado fundamental, então seríamos capazes de calcular muitas propriedades de equilíbrio dos materiais como entalpia de formação, propriedades térmicas e elásticas. No entanto, resolver esta equação é extremamente complicada. Somente em alguns casos, como átomos hidrogenóides ou a molécula H_2^+ , possuem solução analítica. Soluções numéricas exatas também são limitadas a alguns poucos casos: pequenas moléculas e átomos leves. Existem algumas peculiaridades que contribuem para essa dificuldade, sendo as mais importantes associadas ao sistema de muitos corpos e a natureza da interação coulombiana por pares que torna a equação de Schrödinger não separável.

5.2 BORN-OPPENHEIMER OU APROXIMAÇÃO ADIABÁTICA

Devido ao grande número de interações envolvidas, resolver a (5.4) é um problema enormemente complexo, mesmo hoje em dia utilizando supercomputadores. Assim, a comunidade de físicos e químicos foram obrigados a encontrar aproximações plausíveis capazes de simplificar a tarefa.

Ao tratar de questões do mundo atômico, uma primeira observação é que a escala de tempo associada ao movimento do núcleo é geralmente muito mais lenta que aquela associada aos elétrons. De fato, a razão entre a massa de um único elétron e de um próton corresponde aproximadamente 1:1836, isto é, menor que 1%. Dentro da visão clássica, sob condições normais, a velocidade do elétron é muito maior que a do próton (partícula pesada). Nesse espírito, Born e Oppenheimer [54], em 1927, em seus estudos estudaram o efeito da introdução de uma perturbação em razão das massas, $k = (m_e/M)^{1/4}$, no Hamiltoniano independente do tempo (5.3). Realizando transformações de variáveis, eles expandiram o Hamiltoniano em potências de k e mantendo os termos até a quarta ordem em k , eles mostraram que, sob condições apropriadas, não ocorre nenhuma mistura de diferentes estados eletrônicos estacionários devido aos movimentos dos núcleos. Uma explicação para esse fato, associa-se a escala de velocidade dos elétrons e núcleos. Como os elétrons se movem muito mais rápido que os núcleos, pode-se supor que os elétrons seguem instantaneamente o movimento do núcleo enquanto permanecem sempre no mesmo estado estacionário do Hamiltoniano eletrônico. Em outras palavras, enquanto o núcleo segue sua dinâmica, os elétrons instantaneamente ajustam suas funções de onda de acordo com a função de onda nuclear. A chamada aproximação de Born-Oppenheimer ou adiabática desacopla os graus de liberdade nuclear e eletrônico facilitando o problema.

Sendo assim, de acordo com a aproximação Born-Oppenheimer, é possível separar a variável eletrônica dos núcleos fatorando a função de onda de muitos corpos em duas contribuições:

$$\Psi_{MB} \approx \Psi_{BO} = \phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\Phi(\mathbf{R}) \quad (5.5)$$

onde $\Phi(\mathbf{R})$ é a função de onda descrevendo o movimento dos núcleos e $\phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ é a função de onda adiabática dos elétrons. A equação de autovalores (5.4) pode ser escrita como

$$[T_e + T_n + V_{ee} + V_{en} + V_{nn}] \phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\Phi(\mathbf{R}) = E\phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\Phi(\mathbf{R}) \quad (5.6)$$

e ainda pode ser separada em duas equações desacopladas, uma vez que agora temos uma função de onda para os elétrons e outra para os núcleos. Na equação (5.6) os termos T e V se referem as somatórias envolvendo as energias cinéticas e a energia potencial, e os índices n e e indicam núcleo e elétron, respectivamente. A separação da equação (5.6) resulta em uma para os elétrons e outra para os núcleos

$$\begin{aligned} [T_e + V_{ee} + V_{en}] \phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) &= E\phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \\ [T_n + V_{nn}] \Phi(\mathbf{R}) &= E_{total}\Phi(\mathbf{R}) \end{aligned} \quad (5.7)$$

Isso significa que agora as propriedades dos elétrons depende das coordenadas dos núcleos (\mathbf{R}) de uma forma paramétrica. Uma vez que os núcleos são considerados fixos ou “congelados”, as energias potenciais nucleares entram como um parâmetro no Hamiltoniano da

equação dos elétrons (5.7), ou Hamiltoniano eletrônico \hat{h}_e

$$\begin{aligned}\hat{h}_e &= T_e + V_{ee} + V_{en} = \hat{H} - T_n - V_{nn} \\ E &= E_{total} - T_n - V_{nn}\end{aligned}\quad (5.8)$$

Obtida uma equação somente para os elétrons, surge ainda um outro problema: como resolver a equação de autovalores eletrônica, uma vez que temos interações entre $\approx 10^{23}$ elétrons por material e a função de onda $\phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ passa pelos N -elétrons?

5.3 O PROBLEMA ELETRÔNICO

O principal problema para estudar e analisar a estrutura da matéria é resolver a equação eletrônica de Schrödinger

$$\hat{h}_e\phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (5.9)$$

para um sistema com N elétrons interagindo em um potencial coulombiano externo gerado pela coleção do núcleos. Nesta equação $\phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ é a função de onda de muitos elétrons, e as coordenadas nucleares \mathbf{R} entram como parâmetros. Para aspectos estruturais é necessário concentrar-se apenas no estado eletrônico fundamental. O Hamiltoniano eletrônico é:

$$\hat{h}_e = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (5.10)$$

onde o primeiro termo é a energia cinética, o segundo termo é a interação elétron-núcleo e por último a repulsão eletrônica. Resolver a equação (5.9) é uma tarefa complicada. Os elétrons na escala atômica não podem ser tratados como partículas clássicas pontuais, eles são representados por função de onda e obedecem a leis da Mecânica Quântica. O principal problema surge é que os elétrons interagem entre eles por forças coulombianas (pares de elétrons). Como consequência, a presença de um elétron em uma região do espaço influencia o comportamento de outro elétron em outra região, dessa forma eles não podem ser considerados como partículas individuais. Em termo matemáticos, a função de onda de um sistema de muitos elétrons não pode ser simplesmente escrita como o produto da função de onda de cada elétron.

Encontrar alternativas ou aproximações capazes de resolver este problema é um esforço que vale a pena. O conhecimento da estrutura eletrônica de um sistema permite compreender todas as propriedades químicas e físicas. Por exemplo, o estado fundamental eletrônico (*electronic ground state*) determina a estrutura atômica, a estabilidade da estrutura, informa a estabilidade mecânica e propriedades elásticas, diagrama de fases (P-T), polarizações e propriedades dielétricas, vibrações moleculares e da rede, propriedades de transporte como difusão, viscosidade, condução iônica, etc.

A fim de resolver a equação (5.9), muitas aproximações foram propostas durante o último século para tratar de forma mais “simples” o problema de muitos corpos da interação dos elétrons, porém de uma forma adequada. A maioria dessas aproximações concentram-se em encontrar uma boa aproximação para o termo de Coulomb, utilizando uma única partícula (*single-particle*) como ponto de partida.

5.4 O MÉTODO HARTREE-FOCK

A primeira aproximação para o problema multieletrônico foi proposto por Hartree em 1928 [55]. A presunção básica proposta por ele, foi adotar que a função de onda multieletrônica poderia ser escrita como um simples produto da função de onda para um único elétron. Apesar dessa simplificação não ser realística o suficiente para um sistema eletrônico em geral, ela é capaz de ilustrar os conceitos básicos da aproximação de um único elétron.

Eliminando o termo responsável pela única forma possível de interação entre os elétrons (na sua ausência os elétrons não “sentem” uns aos outros), a equação de Schrödinger (5.9) se torna

$$\sum_i \hat{H}_0 \phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}) = \varepsilon \phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R})$$

$$\hat{H}_0 = T_e + V_{en} \quad (5.11)$$

em que \hat{H}_0 é o hamiltoniano para uma única partícula. Essa simplificação drástica é chamada de *aproximação de elétrons independentes*.

Uma vez que os elétrons são agora independentes, a probabilidade $|\phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)|^2$ de encontrar o elétron número de 1 em \mathbf{r}_1 , e o elétrons de número 2 em \mathbf{r}_2 e o elétron de número N em \mathbf{r}_N deve ser dado pelo produto das probabilidades individuais $|\phi_i(\mathbf{r})|^2$ de encontrar o i -ésimo elétron na posição \mathbf{r}_i . A dependência de R em $\phi(\mathbf{r})$ foi omitida pois R é somente um parâmetro. Como ϕ não é conhecida, é plausível supor que a função de onda tem a forma

$$\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \varphi_1(\mathbf{r}_1) \dots \varphi_N(\mathbf{r}_N) \quad (5.12)$$

supondo que

$$\hat{H}_0(\mathbf{r})\varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\varphi(\mathbf{r}) \quad \text{com} \quad \varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \dots < \varepsilon_N \quad (5.13)$$

dessa forma

$$\left[\sum_i \hat{H}_0(\mathbf{r}_i) \right] \varphi_1(\mathbf{r}_1) \dots \varphi_N(\mathbf{r}_N) = \varepsilon \varphi_1(\mathbf{r}_1) \dots \varphi_N(\mathbf{r}_N) \quad (5.14)$$

Como nesta equação o Hamiltoniano de um elétron, $\hat{H}_0(\mathbf{r}_1)$, atua somente na função $\varphi_1(\mathbf{r}_1)$, $\hat{H}_0(\mathbf{r}_2)$, atua somente em $\varphi_2(\mathbf{r}_2)$, e assim por diante, podemos reescrever:

$$\begin{aligned} \left[\hat{H}_0(\mathbf{r}_1)\varphi_1(\mathbf{r}_1) \right] \varphi_2(\mathbf{r}_2) \dots \varphi_N(\mathbf{r}_N) + \varphi_1(\mathbf{r}_1) \left[\hat{H}_0(\mathbf{r}_2)\varphi_2(\mathbf{r}_2) \right] \dots \varphi_N(\mathbf{r}_N) + \dots = \\ \varepsilon\varphi_1(\mathbf{r}_1) \dots \varphi_N(\mathbf{r}_N) \end{aligned} \quad (5.15)$$

Baseado na equação (5.13) encontramos

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_N \quad (5.16)$$

Esse resultado indica que, na aproximação dos elétrons independentes, a configuração de menor energia do sistema é obtida quando preenchemos os autoestados de menor energia da equação de uma única partícula, (5.13), com um elétron em cada estado começando pelo menor autovalor. Sendo assim, pode-se escrever a função de onda Hartree como:

$$\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \varphi_1(\mathbf{r}_1) \dots \varphi_N(\mathbf{r}_N) = \varphi_H \quad (5.17)$$

A aproximação de Hartree trata os elétrons como partículas distinguíveis. Elétrons, no entanto, são partículas de spin 1/2 indistinguíveis, isto é, férmions. De acordo com o princípio de exclusão de Pauli, dois férmions não podem ocupar o mesmo estado quântico devido ao fato da função de onda pra férmions ser antissimétrica na troca das partículas. Isso significa que, se dois elétrons são trocados, a função de onda deve mudar de sinal. O princípio de Pauli é consequência direta da indistinguibilidade das partículas. A aproximação de Hartree, não contém essa informação e, como consequência, a descrição eletrônica é incompleta.

Introduzir o princípio de Pauli não é uma tarefa difícil. Pode ser facilmente feita propondo que a função de onda eletrônica antissimetrizada tenha a forma do determinante de Slater

$$\varphi_H = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{r}_1) & \varphi_2(\mathbf{r}_1) & \dots & \varphi_N(\mathbf{r}_1) \\ \varphi_2(\mathbf{r}_1) & \varphi_2(\mathbf{r}_1) & \dots & \varphi_1(\mathbf{r}_1) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \varphi_1(\mathbf{r}_N) & \varphi_2(\mathbf{r}_N) & \dots & \varphi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (5.18)$$

onde $\varphi_i(\mathbf{r}_j)$ refere-se a função de onda do i -ésimo elétron, e \mathbf{r}_j indica as coordenadas do j -ésimo elétron (em ambas descrições a função de onda e as coordenadas referem-se as componentes espaciais e de spin, por razões de simplicidade trataremos apenas da componente espacial). A equação (5.18) resguarda a propriedade de que a densidade de carga eletrônica é simplesmente obtida pela soma das probabilidades de encontrar elétrons em cada estado ocupado i

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\varphi_i(\mathbf{r}_i)|^2 \quad (5.19)$$

A segunda presunção foi adotar que o campo eletrostático sentido por um elétron em um átomo era devido ao potencial central do núcleo junto com campo criado pelos outros elétrons. Hartree em seu trabalho original, justificou essa proposta formulando o que é conhecido atualmente como método campo autoconsistente (*self-consistent field-SCF*).

Ignorar a repulsão coulombiana entre elétrons na equação de muitos corpos de Schrödinger é uma aproximação muito drástica. Ao mesmo tempo a noção de partículas independentes e a expressão da densidade de carga na equação (5.19) é conveniente para cálculos práticos. A questão então é se é possível manter uma descrição de uma única partícula e levar em conta a repulsão de Coulomb de alguma forma.

Saindo da visão quântica e retornando a eletrostática clássica, temos que a distribuição eletrônica de carga, $n(\mathbf{r})$, como aquela dada pela equação (5.19) gerará um potencial eletrostático Φ que obedece a equação de Poisson

$$\nabla^2\Phi = 4\pi n(\mathbf{r}) \quad (5.20)$$

Os elétrons imersos neste potencial eletrostático, possuem uma energia potencial (em unidades de Hartree) $V_H(\mathbf{r}) = -n(\mathbf{r})$, no qual é chamado de potencial de Hartree. Pela definição, o potencial de Hartree também satisfaz a equação de Poisson

$$\nabla^2 V_H(\mathbf{r}) = -4\pi n(\mathbf{r}) \quad (5.21)$$

A solução formal dessa equação é

$$V_H(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (5.22)$$

o que significa que cada elemento de volume $d\mathbf{r}'$ existe uma carga $dQ = -n(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'$ que gera o potencial coulombiano no ponto \mathbf{r} dado por $dQ/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$. Um vez que cada elétron sente o potencial de Hartree, a equação (5.13) pode ser melhorada levando em conta este termo extra

$$\hat{h}_e = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (5.23)$$

ou da forma mais compacta

$$\hat{h}_e = T_e + V_{en} + V_H \quad (5.24)$$

e a equação (5.13) se torna

$$[T_e + V_{en} + V_H] \varphi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \varphi(\mathbf{r}) \quad (5.25)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\varphi_i(\mathbf{r}_i)|^2 \quad (5.26)$$

$$\nabla^2 V_H(\mathbf{r}) = -4\pi n(\mathbf{r}) \quad (5.27)$$

Uma vez que o potencial V_H é o potencial “médio” experimentado por cada elétron, essa aproximação é chamada de aproximação de campo médio (*mean-field approximation*). As equações (5.25)-(5.27) devem ser resolvidas simultaneamente, isto é, as soluções φ_i da equação (5.25) devem ser tais que, se usadas para calcular V_H através das equações (5.26) e (5.27), então o potencial resultante inserido na equação (5.25) retorna as mesmas soluções φ_i . Por esse motivo, essa abordagem é chamada de método de campo autoconsistente.

A aproximação de campo médio seria muito boa se os elétrons fossem partículas clássicas. No entanto, essa aproximação não é precisa o suficiente para um estudo quantitativo de materiais em escala atômica. Para sermos quantitativos, ainda precisamos adicionar dois ingredientes: o “potencial de troca” e o “potencial de correlação”.

EQUAÇÕES DE HARTREE-FOCK

Como descrito anteriormente, se os elétrons não interagem por meio da repulsão de Coulomb, então é possível escrever a função de onda de muitos corpos como um determinante de Slater e obter as funções de onda de partícula única como as soluções da equação de Schrödinger de uma partícula única (5.25).

Agora é possível introduzir uma melhoria usando a premissa que os elétrons interagem, mas através interações fracas de forma que ainda se pode procurar uma solução na forma de um determinante de Slater. Mas como encontrar as funções de onda de partícula única, φ_i , necessárias na equação (5.18)? A resposta pode ser obtida usando o princípio variacional.

Considerando Ψ representando a função de onda do estado quântico de menor energia, a energia, E , deste estado é obtida

$$E = \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \Psi^* \widehat{H} \Psi = \langle \Psi | \widehat{H} | \Psi \rangle \quad (5.28)$$

Minimizando a energia E com respeito as variações das funções $\varphi_i(\mathbf{r})$ do determinante de Slater e postulando que as funções sejam ortonormais

$$\frac{\delta E}{\delta \varphi_i} = 0 \quad (5.29)$$

$$\int d\mathbf{r} \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}) = \delta_{ij} \quad (5.30)$$

onde δ_{ij} é o delta de Kronecker e então são obtidas as chamadas equações de Hartree-Fock

$$[T_e + V_{en} + V_H] \varphi_i(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' V_X(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r}') = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (5.31)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\varphi_i(\mathbf{r}_i)|^2 \quad (5.32)$$

$$\nabla^2 V_H(\mathbf{r}) = -4\pi n(\mathbf{r}) \quad (5.33)$$

comparando com as equações (5.25)-(5.27) nota-se a presença de um potencial adicional, V_X , cuja forma explícita é

$$V_X(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = - \sum_i \frac{\varphi_j^*(\mathbf{r}') \varphi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (5.34)$$

onde a somatória é feita sobre todos os estados ocupados de uma única partícula. A introdução do potencial $V_X(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ na equação de uma única partícula, chamado de potencial de Fock ou potencial não-local devido ao fato da solução do problema envolver uma integração sobre a variável adicional \mathbf{r}' que inclui a dependência da localização dos outros elétrons. Fisicamente o potencial V_X surge precisamente do princípio de exclusão de Pauli, e previne que dois elétrons ocupem o mesmo estado quântico.

É conveniente substituir o potencial de troca, V_X , no qual é extremamente complicado, por um potencial “simplificado” que reproduza os com grande proximidade os mesmos efeitos, mas que dependa apenas de uma coordenada espacial. Esse potencial é chamado potencial local de troca $V_x(\mathbf{r})$. Reunindo todas as abordagens citadas, encontra-se a equação para uma única partícula

$$[T_e + V_{en} + V_H + V_x + V_c] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi(\mathbf{r}) \quad (5.35)$$

A forma de V_x e V_c não são especificadas e até hoje não são conhecidas as formas exatas desses potenciais. Entretanto, aproximações convenientes e precisas foram desenvolvidas nas últimas décadas. Uma das aproximações para resolver a (5.35) foi desenvolvida por Kohn-Sham, que mais tarde ficou conhecida com Teoria do Funcional da Densidade (*DFT*).

5.5 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE - DFT

Paralelo a aproximação descrita por Hartree em tentar solucionar o problema da equação multieletrônica, Thomas e Fermi entre 1927-1928, apresentaram uma linha diferente de pensamento: ao invés de procurar por funções de ondas soluções da equação de Schrödinger, eles propuseram que a densidade eletrônica total $n(\mathbf{r})$ era a variável fundamental do problema de muitos corpos. A aproximação original de Thomas-Fermi tinha várias falhas sendo a principal associada o termo cinético eletrônico não ser capaz de sustentar estados ligados. No entanto, suas ideias pioneiras abriram caminhos para o desenvolvimento da teoria moderna do funcional da densidade.

A primeira fundação teórica da Teoria do Funcional da Densidade (*DFT*) foi introduzida em um artigo publicado por P. Hohenberg e W. Kohn [56] em 1964. Eles demonstraram que todas as propriedades eletrônicas de um sistema em seu **estado fundamental** podem ser completamente descritas em termos da sua densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$, e a energia total e os potenciais podem ser descritos como **funcional** da densidade $n(\mathbf{r})$. A vantagem do uso *DFT* baseia-se no fato de que para um sistema contendo N

elétrons, suas funções de onda possuem três coordenadas espaciais e uma coordenada de spin para cada elétron, enquanto a densidade eletrônica depende somente de três coordenadas, independente do número de elétrons que constitui o sistema. Dessa forma, enquanto a complexidade da função de onda aumenta com o número de elétrons, a densidade eletrônica mantém o mesmo número de variáveis, independente do tamanho do sistema físico tratado.

Um ano depois, em 1965, partindo dos teoremas de Hohenberg-Kohn, W. Kohn e L. J. Sham apresentaram um esquema autoconsistente para mapear o problema de muitos corpos interagindo em um conjunto de equações de partículas únicas não-interagentes reformulando o método do campo médio em um princípio variacional com base apenas na densidade eletrônica [57]. Os primeiros marcos da Teoria Funcional da Densidade podem, portanto, considerar o teorema de Hohenberg-Kohn e as equações de Kohn-Sham.

5.5.1 OS TEOREMAS DE HOHENBERG-KOHN (H-K)

O primeiro teorema (H-K) demonstra com sucesso que as propriedades ligadas a estrutura eletrônica de um sistema em seu estado fundamental não-degenerado é completamente e univocamente descrito pela sua densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ do estado fundamental.

Inicialmente definindo em unidades de Hartree, o operador energia cinética, o potencial externo e o potencial coulombiano como

$$\begin{aligned}\hat{T} &= -\sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 & \hat{V}_{ext} &= \sum_i V_n(\mathbf{r}_i) & \hat{W} &= -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \\ \hat{H} &= \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{W}\end{aligned}\quad (5.36)$$

e a energia total do sistema como

$$E = \langle \Psi | \sum_i V_n(\mathbf{r}_i) | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W} | \Psi \rangle \quad (5.37)$$

O potencial externo agora tem a dependência explícita com a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$

$$E = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_n(\mathbf{r}) + \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W} | \Psi \rangle \quad (5.38)$$

Assumindo que Ψ é a função de onda do estado fundamental do potencial V_n , com energia E e densidade $n(\mathbf{r})$, e supondo que existe outro potencial, $V'_n \neq V_n$, no qual gera a mesma densidade $n(\mathbf{r})$. Chamando \hat{H}' , Ψ' e E' o Hamiltoniano, a função de onda e a energia do estado fundamental correspondente a esse novo potencial, podemos escrever

$$\langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle > E' \quad (5.39)$$

uma vez que Ψ não é o estado fundamental de V'_n . O lado esquerdo do valor esperado pode ser separado

$$\langle \Psi | \hat{T} + \hat{W} | \Psi \rangle + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V'_n(\mathbf{r}) > E' \quad (5.40)$$

combinando as equações (5.38) e (5.40) temos

$$\begin{aligned} E - \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_n(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V'_n(\mathbf{r}) &> E' \\ E - E' &> \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) [V_n(\mathbf{r}) - V'_n(\mathbf{r})] \end{aligned} \quad (5.41)$$

Como nenhuma suposição sobre os potenciais externos foram feitas, é possível repetir todo o raciocínio simplesmente começando de V_n ao invés de V'_n , dessa forma é possível reescrever

$$E' - E > \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) [V'_n(\mathbf{r}) - V_n(\mathbf{r})] \quad (5.42)$$

substituindo a equação (5.42) na equação (5.41) temos $E - E' > -(E' - E)$ que é claramente uma contradição. Portanto, a premissa de que dois potenciais diferentes, $V_n \neq V'_n$ levam à mesma densidade do estado fundamental, $n(\mathbf{r})$, deve ser falsa.

O segundo teorema define que a energia exata do estado fundamental de um sistema multieletrônico é o mínimo global para um dado potencial externo V_n , e a densidade $n(\mathbf{r})$ que minimiza este funcional é a densidade exata do estado fundamental.

Definindo a energia variacional, E_v , e uma densidade não negativa, $n'(\mathbf{r})$, normalizada aos N elétrons, temos

$$E_v [n'] = F [n'] + \int d\mathbf{r} n'(\mathbf{r}) V_n(\mathbf{r}) \quad (5.43)$$

com

$$F [n'] = \langle \Psi [n'] | \widehat{T} + \widehat{W} | \Psi [n'] \rangle \quad (5.44)$$

sendo $F [n']$ o funcional que carrega a dependência implícita da densidade nos termos da energia cinética e na energia potencial coulombiana, através da função de onda do estado fundamental $\Psi [n']$. Logo $E = E_v [n]$ e $E < E_v [n']$ para qualquer $n'(\mathbf{r}) \neq n(\mathbf{r})$, e é, portanto, a energia do estado fundamental.

Um prova mais formal pode ser feita da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} \langle \Psi [n'] | \widehat{H} | \Psi [n'] \rangle &= F [n'] + \int d\mathbf{r} n'(\mathbf{r}) V_n(\mathbf{r}) \\ &= E_v [n'] \geq E_v [n] = E = \langle \Psi [n] | \widehat{H} | \Psi [n] \rangle \end{aligned} \quad (5.45)$$

Aplicando o princípio variacional Rayleigh-Ritz em termos da densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ é possível minimizar o funcional $E_v [n]$ na classe das funções regulares $n(\mathbf{r})$ que satisfazem a condição $\int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ para a densidade exata do estado fundamental. O processo de minimização leva a:

$$\begin{aligned}
\delta \left\{ E_v [n] - \left(F [n] + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_n(\mathbf{r}) \right) \right\} &= 0 \\
\delta \left\{ E_v [n] - \left(\langle \Psi [n] | \hat{T} + \hat{W} | \Psi [n] \rangle + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_n(\mathbf{r}) \right) \right\} &= 0 \\
\delta \left\{ E_v [n] - \mu \left(\int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \right) \right\} &= 0
\end{aligned} \tag{5.46}$$

A restrição sobre o número de partículas (que assegura a conservação) é retomada com

$$\frac{\delta E_v [n]}{\delta n(\mathbf{r})} = V_n(\mathbf{r}) + \frac{\delta F [n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \mu \tag{5.47}$$

onde μ é definido matematicamente como um multiplicador de Lagrange e representa o potencial químico do sistema.

A simplificação aparente no processo de encontrar a energia do estado fundamental do sistema através de um funcional da densidade, esbarra justamente na forma para representar a função de densidade $n(\mathbf{r})$. Embora os teoremas de Hohenberg-Kohn confirmem a existência de um funcional relacionando a densidade eletrônica à energia de um sistema, não revelam a forma desse funcional. Desse modo, a busca por funcionais capazes de relacionar essas duas grandezas permanece ainda um dos maiores desafios dos métodos teóricos baseados em *DFT*.

5.5.2 AS EQUAÇÕES DE KOHN-SHAM

Na tentativa de encontrar a forma de como construir a forma do funcional da densidade, em 1965, Kohn e Sham [57] desenvolveram uma aproximação no qual resultou o formalismo empregado atualmente na *DFT*. Eles propuseram que um sistema de elétrons interagentes com densidade eletrônica, $n(\mathbf{r})$, coincide com densidade, $n'(\mathbf{r})$, de um sistema não-interagente. Esse sistema de N elétrons não-interagentes ou sistema de referência pode ser descrito em termos dos orbitais de um único elétron, com densidade $n(\mathbf{r})$, cujo Hamiltoniano assume a forma

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + v_{ef}^{KS}(\mathbf{r}) \right) \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \tag{5.48}$$

Como este Hamiltoniano não possui interação elétron-elétron, as funções de onda ou autoestados pode ser descritos na forma de um determinante de Slater, cuja densidade eletrônica é dada por

$$n'(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\varphi_i(\mathbf{r}_i)|^2 \tag{5.49}$$

O termo $v_{ef}^{KS}(\mathbf{r})$ representa o potencial efetivo a qual os N elétrons do sistema não-interagentes estão submetidos. E a função de onda $\varphi(\mathbf{r})$ da equação (5.49) está sujeita a condição de ortonormalidade

$$\int d\mathbf{r} \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}) = \delta_{ij} \quad (5.50)$$

A existência de um potencial efetivo $v_{ef}^{KS}(\mathbf{r})$ tendo $n(\mathbf{r})$ como sua densidade de carga do estado fundamental é uma consequência do teorema de Hohenberg e Kohn, que vale independentemente da forma da interação elétron-elétron. De acordo com o teorema de H-K, a energia é um funcional da densidade e $F[n]$ pode ser escrito como

$$F[n] = \langle \varphi[n] | \widehat{T}_s + \widehat{W} | \varphi[n] \rangle \quad (5.51)$$

É conveniente escrever a equação (5.51) como

$$F[n] = T_s[n(\mathbf{r})] + E_H[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(r)] \quad (5.52)$$

onde o primeiro termo é a energia cinética dos elétrons não-interagentes, o segundo termo é a energia de Hartree que contém a interação dos pares de elétrons e o terceiro termo chamado energia de correlação e troca, contém todos os termos restantes. A energia assume a forma

$$E_v[n] = T_s[n(\mathbf{r})] + E_H[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(r)] + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_n(\mathbf{r}) \quad (5.53)$$

por comparação com a equação (5.44), o termo da energia de troca e correlação é definido como

$$E_{xc}[n(r)] = \left(W[n(\mathbf{r})] - \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) + (T[n(\mathbf{r})] - T_s[(n\mathbf{r})]) \quad (5.54)$$

O princípio variacional de H-K garante que $E_v[n]$ é dada precisamente pela densidade do estado fundamental, $n(\mathbf{r})$, que minimiza a energia total

$$\begin{aligned} \delta \left\{ E_v[n] - \left(F[n] + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_n(\mathbf{r}) \right) \right\} &= 0 \\ \delta \left\{ E_v[n] - \left(T_s[n(\mathbf{r})] + E_H[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(r)] + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_n(\mathbf{r}) \right) \right\} &= 0 \\ \delta \left\{ E_v[n] - \mu \left(\int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \right) \right\} &= 0 \end{aligned} \quad (5.55)$$

com

$$\frac{\delta E_v[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = V_n(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_H[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \mu \quad (5.56)$$

introduzindo o potencial de troca-correlação, definido como

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (5.57)$$

e o potencial efetivo como

$$v_{eff}^{KS}(\mathbf{r}) = V_n(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (5.58)$$

é possível obter as chamadas equações autoconsistentes de Kohn-Sham

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + v_{eff}^{KS}(\mathbf{r}) - \varepsilon_i \right) \varphi_i(\mathbf{r}) = 0 \quad (5.59)$$

onde ε_i e φ_i são os respectivamente os autovalores e autovetores Kohn-Sham. Isto pode ser observado uma vez que

$$\begin{aligned} \sum_i \langle \varphi_i | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + v_{eff}^{KS} | \varphi_i \rangle &= \sum_i \varepsilon_i \\ T_s [n(\mathbf{r})] + \int v_{eff}^{KS} n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} &= \sum_i \varepsilon_i \\ T_s + \int V_n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \int v_{xc} n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} &= \sum_i \varepsilon_i \end{aligned} \quad (5.60)$$

e

$$E_v [n] = T_s + E_H [n(\mathbf{r})] + E_{xc} [n(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_n(\mathbf{r}) \quad (5.61)$$

combinando as equações (5.60) e (5.61), a energia total de um sistema interagente pode ser expressa como

$$\begin{aligned} E_{total} &= T_s + E_H [n(\mathbf{r})] + E_{xc} [n(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_n(\mathbf{r}) \\ &= \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' - \int v_{xc} n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc} [n(\mathbf{r})] \end{aligned} \quad (5.62)$$

Se os termos E_{xc} e v_{xc} forem negligenciados, as equações de Kohn-Sham se reduzem as equações autoconsistentes de Hartree.

Dentro do esquema de Kohn-Sham o problema do sistema interagente é agora mais simples, mas ainda não está resolvido: é necessário, de fato, encontrar uma boa aproximação para a energia de troca-correlação E_{xc} . Uma vez obtida uma boa aproximação para E_{xc} , as equações de Kohn-Sham devem ser resolvidas de forma autoconsistente e então é possível obter a densidade do estado fundamental do sistema interagente e sua energia total.

5.5.3 OS FUNCIONAIS DE TROCA E CORRELAÇÃO

Uma vez que não existe uma expressão analítica exata para o funcional E_{xc} , o cálculo da energia total requer algumas aproximações. Nesse contexto, as duas abordagens mais utilizadas são a LDA (*Local Density Approximation*) e GGA (*Generalized Gradient Approximation*).

APROXIMAÇÃO DA DENSIDADE LOCAL - LDA

A aproximação da densidade local (*LDA*) tem sido por muito tempo uma das aproximações mais utilizadas para a energia de troca e correlação. A ideia principal é considerar um sistema eletrônico não-homogêneo sendo localmente homogêneo, e então utilizar o fator de troca-correção correspondente a um sistema de “gás” de elétrons homogêneo, no qual é muito bem conhecido. Esse sistema é muito semelhante ao chamado “gás de elétrons livres”, onde o gás de elétrons é confinado dentro de uma caixa e o potencial do núcleo é mantido constante. A complicação adicional a esse modelo de gás de elétrons livres é a consideração de uma repulsão eletrônica coulombiana. Na prática, os termos de energia locais da densidade são calculados integrando sobre o volume do sistema correspondente a densidade de energia calculada nos valores nos quais a densidade eletrônica assume em cada ponto \mathbf{r} do volume.

A energia do funcional E_{xc} em função da densidade de um gás de elétrons homogêneo é definido como

$$E_{xc}^{LDA} = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (5.63)$$

onde $\epsilon_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})]$ é a energia de troca-correlação por elétron do gás homogêneo e uniforme de elétrons, e pode ser escrito como

$$\epsilon_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{n_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (5.64)$$

Dentro da aproximação *LDA*, a energia de troca e correlação é calculada usando $\epsilon_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \epsilon_x^{LDA}[n(\mathbf{r})] + \epsilon_c^{LDA}[n(\mathbf{r})]$, onde $\epsilon_x^{LDA}[n(\mathbf{r})]$ e $\epsilon_c^{LDA}[n(\mathbf{r})]$ são a densidade de energia de troca e correlação, e dadas por

$$\epsilon_x^{LDA}[n(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n(\mathbf{r})^{1/3} = -\frac{3}{4} \left(\frac{9}{4\pi^2}\right)^{1/3} \frac{1}{r_s} = -\frac{0.458}{r_s} \quad a.u. \quad (5.65)$$

em que $r_s = (3/4\pi n(\mathbf{r}))^{1/3}$ é a distância médias entre elétrons em unidades atômicas. Essa expressão foi proposta por Dirac.

$$\epsilon_c^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \begin{cases} A \ln r_s + B + C r_s \ln r_s + D r_s, & r_s \leq 1, \\ \gamma / (1 + \beta_1 \sqrt{r_s} + \beta_2 r_s), & r_s > 1. \end{cases} \quad (5.66)$$

em que os parâmetros dessa equação estão associados a polarização ou não de *spin*, e foram determinados em resultados de simulações quânticas de Monte Carlo por Ceperley e Alder [58], Perdew e Zunger [59].

Uma ressalva a ser mencionada é que enquanto E_{xc}^{LDA} deva ser um funcional da densidade, ϵ_{xc}^{LDA} não deva ser necessariamente. Levando em conta um gás de elétrons homogêneo interagindo, podemos dizer que a energia de troca-correlação por elétron é neste caso uma função da densidade e não um funcional já que a densidade é constante para este

tipo de sistema: assim $\epsilon_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] \rightarrow \epsilon_{xc}^{LDA}(n(\mathbf{r}))$ e multiplicando pelo número de elétrons obtemos $E_{xc} = N\epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))$. Na aproximação *LDA*, o gás de elétrons não homogêneo é tratado da mesma forma: a energia de correlação de troca é a soma da contribuição de cada porção do gás não uniforme como uniforme local. Assim, o potencial de correlação de troca se torna:

$$\begin{aligned} v_{xc}^{LDA} &= \frac{\partial E_{xc}[n]}{\partial n(\mathbf{r})} = \frac{\partial \int \epsilon_{xc}^{LDA}(n(\mathbf{r})) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}{\partial n(\mathbf{r})} = \\ &= \frac{\partial [\epsilon_{xc}^{LDA}(n(\mathbf{r})) n(\mathbf{r})]}{\partial n(\mathbf{r})} = \epsilon_{xc}^{LDA}(n(\mathbf{r})) + n(\mathbf{r}) \frac{\partial \epsilon_{xc}^{LDA}(n)}{\partial n(\mathbf{r})} \equiv \mu_{xc}(n(\mathbf{r})) \end{aligned} \quad (5.67)$$

onde $\mu_{xc}(n(\mathbf{r}))$ é a contribuição de troca-correlação para o potencial químico de um sistema uniforme. A aproximação é considerada **local** porque $\mu_{xc}(\mathbf{r})$ depende do valor local da densidade $n(\mathbf{r})$ somente na posição \mathbf{r} . Da equação (5.62), a energia total pode ser expressa como

$$E_{total} = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' - \int d\mathbf{r}n(\mathbf{r}) [\epsilon_{xc}^{LDA}(n(\mathbf{r})) + \mu_{xc}(n(\mathbf{r}))] \quad (5.68)$$

onde a contribuição $\epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))$ pode ser obtida levando em conta as funções de onda do gás de elétrons homogêneo sendo como ondas planas do tipo determinante de Slater.

Sistemas de camada aberta ou na presença de um campo magnético externo, são melhores descritos em termos da *DFT* que leva em conta os efeitos associados aos *spins*. Para sistemas com polarização de *spin* é possível estender a teoria desenvolvida por Kohn-Sham, considerando que a densidade eletrotônica sendo composta por duas densidades independentes de *spin*, $n(\mathbf{r}) = n_{\downarrow}(\mathbf{r}) + n_{\uparrow}(\mathbf{r})$, e esta por sua vez relacionando-se com a densidade de magnetização, $\xi(\mathbf{r}) = n_{\downarrow}(\mathbf{r}) - n_{\uparrow}(\mathbf{r})$. A energia cinética (associada a não interação) separa-se em duas contrições devido ao *spin-up* e *spin-down*, enquanto o potencial externo e potencial de Hartree depende somente da densidade total. O funcional de troca e correlação, no entanto, depende de cada densidade individual de *spin*.

Estendendo a aproximação *LDA* para o caso de sistemas que levam em conta o *spin*, aproximação chamada de *LSDA* (*local spin density approximation*), consiste basicamente em substituir a densidade de energia de troca-correlação para a expressão com a polarização de *spin*

$$\begin{aligned} E_{xc}^{LSDA}[n_{\downarrow}(\mathbf{r}), n_{\uparrow}(\mathbf{r})] &= \int [n_{\downarrow}(\mathbf{r}) + n_{\uparrow}(\mathbf{r})] \epsilon_{xc}^{LSDA}[n_{\downarrow}(\mathbf{r}), n_{\uparrow}(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \\ &= \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{LSDA}[n(\mathbf{r}), \xi(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (5.69)$$

Na *LSDA* é comum interpolar a densidade de energia de troca-correlação total, entre uma parte que leva a polarização total e outra sem polarização, ϵ_{xc}^P e ϵ_{xc}^U , usando alguma função de interpolação que depende da densidade de magnetização ξ

$$\epsilon_{xc}^{LSDA}[n, \xi] = f(\xi) \epsilon_{xc}^U[n] + (1 - f(\xi)) \epsilon_{xc}^P[n] \quad (5.70)$$

Funções apropriadas para o termo de interpolação foram propostas e desenvolvidas por Barth e Hedin, Vosko e colaboradores.

A *LDA* e *LSDA* são aproximação que conseguem descrever com sucesso uma gama de sistemas, especialmente aqueles em que a densidade eletrônica é bem uniforme como **bulks** metálicos, mas também para sistemas menos uniformes como moléculas, semicondutores e cristais iônicos. Ambas aproximações possuem vantagens e desvantagens nos quais as mais evidentes podem ser listadas

- (i) favorecem densidades eletrônicas mais homogêneas que do realmente são, como consequência a energia de coesão em sólidos e a energia de ligação em moléculas são superestimadas;
- (ii) geometria de sistemas ditos “bem comportados” são bem descritas, no entanto comprimentos de ligação tendem a serem subestimados devido ao problema descrito no item (i); vale ressaltar que a comprimento de ligação, ângulo e frequências vibracionais entram em acordo com os dados experimentais dentro de uma margem percentual.
- (iii) A energia de *bandgap* em semicondutores é subestimadas em cerca de 40%.

APROXIMAÇÃO DO GRADIENTE GENERALIZADO - GGA

A aproximação *LDA* assim como a *LSDA* são bem conhecidas e e apresentam bons resultados quando se comparado com os dados experimentais, no entanto, sofrem de algumas limitações quanto a não inclusão de densidades não-homogêneas e dos feitos de troca e correlação não-locais, o cancelamento das auto-interações presentes no termo de Hartree pelos termos de troca-correlação e fortes efeitos de correlação local. Nesse sentido, aproximações melhores devem ser construídas.

Para superar o problema inhomogeneidade da densidade eletrônica, a alternativa natural é realizar expansão da densidade em termos de gradientes. Através da inclusão desses gradientes, variações e mudanças na densidade podem ser estimadas e medidas levando a uma possível melhoria dos resultados. O primeiro passo para além da aproximação *LDA* é a construção de um funcional proporcional a magnitude do gradiente da densidade $\nabla n(\mathbf{r})$ bem como o valor $n(\mathbf{r})$ em cada ponto. Esse procedimento ficou conhecido como aproximação de expansão gradiente (*Gradient-Expansion Approximation - GEA*). Uma maneira de derivar a *GEA* é partir do gás de elétrons uniforme, e introduzir um potencial externo fraco e que varia lentamente, e em seguida expandir a energia de troca-correlação em termos do gradiente da densidade até a segunda ordem.

$$E_{xc}^{GEA}[n(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{xc}^{LDA} n(\mathbf{r}) \left[1 + C \left(\frac{|\nabla n(\mathbf{r})|}{2k_F n(\mathbf{r})} \right)^2 \right] d\mathbf{r} \quad (5.71)$$

em que C é uma constante de ajuste, o termo entre parênteses é uma quantidade adimensional e k_F é o momento de Fermi. Essa expansão de baixa ordem das energias de troca e correlação é conhecida; no entanto, o *GEA* não leva a uma melhoria consistente em relação ao *LSDA*. Ela viola as regras como a condição de normalização, a negatividade da densidade de troca, ou o cancelamento das auto-interações, e de fato, muitas vezes leva a resultados piores.

As falhas na *GEA* levaram ao desenvolvimento da aproximação de *expansão de gradiente generalizado* (*Generalized-Gradient Approximation - GGA*) denota uma variedade de maneiras propostas para funções que modificam o comportamento em gradientes de ordem superior de forma a preservar as propriedades desejadas. Em geral, a energia de troca e correlação pode ser escrita da seguinte maneira

$$E_{xc}^{GGA}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[n(\mathbf{r})] F_{xc}[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}), \nabla^2 n(\mathbf{r}), \dots] d\mathbf{r} \quad (5.72)$$

onde a função F_{xc} é um fator de aprimoramento que modifica a expressão de *LDA* de acordo com a variação da densidade na proximidade do ponto considerado, e vale notar que a forma dessa função não segue um padrão. Nesse sentido, as correções de gradiente constituem um aproximação semi-local.

É natural trabalhar em termos de gradientes adimensionais de densidade reduzida de ordem m que podem ser definidos por

$$s_m = \frac{|\nabla^m n(\mathbf{r})|}{(2k_F)^m n(\mathbf{r})} = \frac{|\nabla^m n(\mathbf{r})|}{2^m (3\pi^2)^{m/3} [n(\mathbf{r})]^{1+m/3}} \quad (5.73)$$

Como o momento de Fermi é dado por $k_F = 3(2\pi/3)^{1/3} r_s^{-1}$, s_m é proporcional à variação de ordem m na densidade normalizada à distância média entre os elétrons r_s . Em outras palavras, s_m mede quão rápido e quanto a densidade varia na escala do comprimento de onda local de Fermi $2\pi/k_F$.

Em 1996, Perdew, Burke e Ernzerhof (*PBE*) propuseram um funcional de troca e correlação que satisfaça as muitas propriedades e as possíveis limitações. Basicamente eles propuseram que a energia de troca-correlação seja dividida em contribuições individuais

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA} \quad (5.74)$$

utilizando a equação (5.72), em que o fator de aprimoramento $F_{xc} = F_{xc}(n(\mathbf{r}), \xi, s)$ depende da densidade local $n(\mathbf{r})$, da densidade de magnetização ξ (caso houver dependência de *spin*) e dos gradientes adimensionais de densidade reduzida, podemos escrever cada termo como

$$E_x^{GGA} = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_x^{LDA}[n(\mathbf{r})] F_x[s] d\mathbf{r} \\ F_x^{PBE} = 1 + k - \frac{k}{1 + \mu s^2/k} \quad e \quad s_1 = s = \frac{|\nabla n(\mathbf{r})|}{2k_F n(\mathbf{r})} \quad (5.75)$$

onde $k = 0.804$, $\mu = \beta(\pi^2/3) = 0.21951$, $\beta = 0.066725$. E ainda

$$E_c^{GGA} = \int n(\mathbf{r}) \left[\epsilon_c^{LDA}[n(\mathbf{r})] + H[n(\mathbf{r}, \xi, t)] \right]$$

$$H[n(\mathbf{r}, \xi, t)] = (e^2/a_0)\gamma\phi^2 \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[\frac{1 + At^2}{1 + At^2 A^2 t^4} \right] \right\} \quad (5.76)$$

em que $t = |\nabla n(\mathbf{r})|/2\phi k_s n(\mathbf{r})$ é gradiente adimensional de densidade reduzida com $k_s = (4k_F/\pi)^{1/2}$ sendo o número de onda de Thomas-Fermi, e $\phi(\xi) = [(1 + \xi)^{2/3} + (1 - \xi)^{2/3}] / 2$ o fator de escalamento de *spin*, $\gamma = (1 - \ln 2)/\pi^2 = 0.031091$. A função A assume a forma

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[e^{\epsilon_c^{LDA}[n]/\gamma\phi^3 e^2/a_0} - 1 \right]^{-1} \quad (5.77)$$

O funcional PBE satisfaz as propriedades de

- (i) no limite em que a variação de densidade é lenta ($t \rightarrow 0$), H tende a expansão de segunda ordem do gradiente

$$H \rightarrow \left(\frac{e^2}{a_0}\right)\beta\phi^3 t^2$$

- (ii) no limite em que a variação de densidade é rápida ($t \rightarrow \infty$)

$$H \rightarrow -\epsilon_c^{LDA}$$

fazendo de correlação desaparecer, uma vez que a regra da soma para a correlação $\int n_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r} = 0$ é satisfeita somente se $n_c = 0$

- (iii) ele cancela a singularidade logarítmica de ϵ_c^{LDA} no limite de alta densidade, orçando assim a energia de correlação a escalar para uma constante sob escala uniforme da densidade.

Aproximações de Gradiente Generalizadas geralmente levam a ângulos de ligação, comprimentos e energia melhorados; em particular, as forças das ligações de hidrogênio e outras forças fracas entre sistemas de camada fechada são significativamente melhor reproduzidas do que por cálculos de densidade local, em particular a um custo computacional adicional modesto. O funcional PBE, é hoje o funcional *GGA* mais popular; ele pode ser apresentado como um funcional *ab initio*, pois é construído a partir de limites conhecidos do gás de elétrons homogêneo e das relações de escala e não contém nenhum parâmetro.

5.6 ESTRUTURA ELETRÔNICA DE BANDAS

Dentro da formulação da *DFT* proposta por Kohn-Sham, para conhecer as propriedades eletrônicas de um dado material é necessário resolver a equação de autovalores

$$\begin{aligned} \widehat{H}\varphi_i(\mathbf{r}) &= \varepsilon_i\varphi_i(\mathbf{r}) \\ \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + v_{ef}^{KS}(\mathbf{r}) \right) \varphi_i(\mathbf{r}) &= \varepsilon_i\varphi_i(\mathbf{r}) \\ \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V_n(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc} \right) \varphi_i(\mathbf{r}) &= \varepsilon_i\varphi_i(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (5.78)$$

com densidade eletrônica

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^N f_i |\varphi_i(\mathbf{r}_i)|^2 \quad (5.79)$$

sendo N é o número de elétrons, f_i é o número de ocupação correspondente aos autoestados de um único elétron. No caso dos isolantes com *spin* não-polarizados ou moléculas de camada fechada, $f_i = 2$ para $N/2$ autoestados de mais baixa energia e $f_i = 0$ caso contrário. Para sistemas de *spin* polarizados ou moléculas de camada aberta, o potencial de troca-correlação, e o potencial externo quando existe um campo magnético externo, depende da projeção de *spin*. O mesmo ocorre quando o acoplamento *spin*-órbita é levado em conta. Nesses casos existem dois conjuntos de números de ocupação, um para cada componente do *spin*. Os números de ocupação são $f_{i\sigma} = 1$ para N autoestados de mais baixa energia, mas considerando ambos os conjuntos de autovalores, $\varepsilon_{i\uparrow}$ e $\varepsilon_{i\downarrow}$, juntos. Pode ocorrer que o número de estados ocupados seja desbalanceado, isto é, existem mais estados ocupados com um dado número de projeção de *spin* do que outro. Nesse caso temos um sistema de *spin*-polarizados.

O potencial externo, V_n que representa a interação entre elétrons e núcleos é dado por

$$V_n = - \sum_{i,I} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \quad (5.80)$$

e o potencial de troca e correlação v_{xc} é dado por através das aproximações *LDA*, *GGA* e outros métodos não discutidos nesse trabalho. A equação (5.78) requer duas importantes análises:

- (i) como tratar a interação elétron-núcleo;
- (ii) encontrar uma forma matemática, que represente os orbitais de uma única partícula, em outras palavras, uma forma que seja capaz de conectar a teoria com o mundo físico real.

Tratemos o item (ii), em sequência o item (i).

5.6.1 O MÉTODO DAS ONDAS PLANAS

Resolver o problema de estrutura eletrônica de bandas dentro da abordagem *DFT*, requer uma escolha matemática para a representação dos orbitais de um elétron. Certamente, a maneira mais eficiente deve levar em conta as características do sistema em estudo.

Podemos construir as funções de onda para um elétron em um conjunto de base geral descrito pelos orbitais $|\phi_\alpha\rangle$. Na representação dada no espaço real, esses orbitais se tornam $\langle \mathbf{r} | \phi_\alpha \rangle = \phi_\alpha(\mathbf{r})$. Os orbitais de K-S podem ser escritos como combinação linear dessa base

$$\phi_j(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha=1}^M c_{j\alpha} \phi_\alpha(\mathbf{r}) \quad (5.81)$$

onde j é o índice da função de onda (ou banda), e a soma ocorre sobre todas as funções de base até a dimensão (ou tamanho) do conjunto de base M , e $c_{j\alpha}$ são os coeficientes de expansão da função de onda j . As funções de onda são soluções da equação de Schrödinger independente do tempo, dessa forma, elas dependem do valor da energia, mas nem todo valor é acessível. Somente aqueles valores para quais as soluções são normalizadas são permitidos. Os autovalores ϵ_j , podem formar um conjunto discreto ou contínuo de energia.

Quando estudamos sistemas periódicos como sólidos cristalinos, o número de elétrons agrava ainda mais o problema de resolver a equação de autovalores de Schrödinger. Nesse sentido, se faz necessário encontrar caminhos para minimizar o problema, sem perder a descrição integral do sistema, e posteriormente definir os orbitais K-S da equação (5.81) de uma forma adequada. O passo inicial, consiste em definir o que é um sólido cristalino. Um sólido cristalino é definido por um arranjo atômico no qual se repete em alguma direção do espaço com certa periodicidade. Existem diversas maneiras de caracterizar um sólido cristalino dependendo do número de átomos que constituem a base, isto é, o número de átomos que são replicados periodicamente. No entanto, poucas formas contêm toda a simetria do sistema. Um delas é chamada de célula unitária ou célula de Wigner-Seitz, que junto com os vetores da rede (vetores primitivos) indicam o tamanho da célula e a direção de replicação, e ainda contém toda a informação necessária para reproduzir a estrutura cristalina infinita. O conjunto de pontos no espaço correspondente a combinação de números inteiros desses vetores primitivos recebem o nome de rede de Bravais.

É conveniente descrever os sólidos em termos de uma célula contendo mais átomos que a célula unitária, a chamada célula convencional, em ordem de simplificar a descrição das propriedades de simetria. Uma rede de Bravais consiste em todos os pontos com vetores de posição

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (5.82)$$

onde \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , e \mathbf{a}_3 são quaisquer três vetores não coplanares e n_1 , n_2 e n_3 valores inteiros

(positivos, negativos e zero). O volume da célula unitária é dado por $\Omega = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$. A célula de Wigner-Seitz é definida pela interseção de planos desenhados perpendicularmente sobre todos os vetores unitários exatamente sobre seus pontos médios, e assim possui o menor volume possível.

Analisar um conjunto infinito de elétrons é uma questão fora de lógica. No entanto, isso pode ser evitado graças ao Teorema de Bloch [60], no qual conecta as propriedades dos elétrons em um sistema periódico infinito com aqueles elétrons na célula unitária. O teorema de Bloch é dado da seguinte maneira. A função de onda de um elétron em um potencial externo periódico $v(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ pode ser escrito como o produto da função de onda de onda com mesma periodicidade do potencial, a menos de um fator de fase puramente imaginário que surge devido a simetria translacional

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (5.83)$$

com $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$. A função de onda transladada pelo vetor unitario, $\mathbf{r} + \mathbf{R}$, assume a forma

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \exp^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (5.84)$$

e a densidade de probabilidade $|\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2$ é exatamente a mesma, uma vez que o fator imaginário de fase é cancelado. A função de onda dada pela equação (5.84) são chamadas de ondas planas.

Observando a equação (5.84), é possível notar que existe uma classe de vetores \mathbf{k} no qual o fator de fase $\exp^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = 1$, e a função de onda está em fase com todas as réplicas no sistema periódico. O conjunto de vetores independentes é suficiente para determinar todos os vetores da rede recíproca, da mesma forma que os vetores de rede primitiva definem no espaço real. Os vetores primitivos no espaço recíproco são dados por

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\Omega} \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\Omega} \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\Omega} \quad \text{com} \quad \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (5.85)$$

e Ω sendo o volume da célula unitária primitiva. Os vetores primitivos da rede recíproca definem no espaço recíproco, o volume $\Omega_R = \mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3) = (2\pi)^3/\Omega$, no qual recebe o nome de primeira zona de Brillouin (*ZB*). Similarmente ao espaço real, as zonas de Brillouin mais largas, podem ser construídas considerando os vetores de segunda ou terceira ordem dentro do espaço recíproco.

Um tratamento inicial para ilustrar as *ZB* pode ser encontrado nos livros de Física do Estado Sólido como Kittel e Arshcroft [61, 62]. Em linhas gerais, considera-se um sistema de elétrons não-interagentes confinados em uma caixa de unidimensional periódica de comprimento a . As funções de onda do tipo $\Psi_k = \exp^{ikx}$ são soluções da equação de Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2\Psi_k(x)}{dx^2} = \varepsilon(k)\Psi_k(x) \quad (5.86)$$

cujos autovalores são

$$\varepsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \quad (5.87)$$

a relação entre energia e o vetor de onda é chamada de relação de dispersão e os valores permitidos de $\varepsilon(k)$ - nesse caso todos os vetores positivos - formam as bandas de energia. A Figura 15 mostra a relação de dispersão. Os valores de k não são confinados a primeira zona de Brillouin definido por $|k| \leq \pi/a$. No entanto, por facilidade de visualização, é comum levar os vetores de onda para a primeira *ZB* subtraindo o vetor da rede recíproca. Por exemplo, o vetor de onda k' da segunda *ZB* é levado para a primeira zona pela relação $k = k' - 2\pi/a$. As bandas transladadas correspondentes aos valores de momento $k_n = k + G_n$, com k na primeira *ZB*, $G_n = 2n\pi/a$, e n um inteiro. Generalizando para o caso tridimensional, qualquer vetor fora da primeira zona de Brillouin pode ser escrito como $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}$ com \mathbf{k} sendo o vetor contido na primeira *ZB* e $\mathbf{G} = n_1 \mathbf{b}_1 + n_2 \mathbf{b}_2 + n_3 \mathbf{b}_3$ sendo o vetor de rede do espaço recíproco satisfazendo $\mathbf{R} \cdot \mathbf{G} = 2\pi n_i$.

O principal efeito de um potencial periódico, como oposição ao modelo de elétrons livres, é a modificação das relações de dispersão abrindo as *energias de gap* em certos pontos na *ZB*, algumas dessas regiões do espectro de autovalores não são acessíveis aos elétrons. A abertura de *gaps* é devido as reflexões de Bragg entre as regiões de fronteira da zona de Brillouin. A Figura 16 mostra a relação de dispersão para elétrons em um modelo simples unidimensional para uma rede monoatômica, representado pelo potencial na forma $V(x) = V_0 \cos(2\pi x/a)$. Um tratamento mais detalhado pode ser encontrado em [61, 62].

O teorema de Bloch indica principalmente que não é necessário determinar as funções de onda eletrônica em todos os lugares. É suficiente saber a solução da célula unitária. A função de onda nas células vizinhas é exatamente a mesma exceto pelo fator

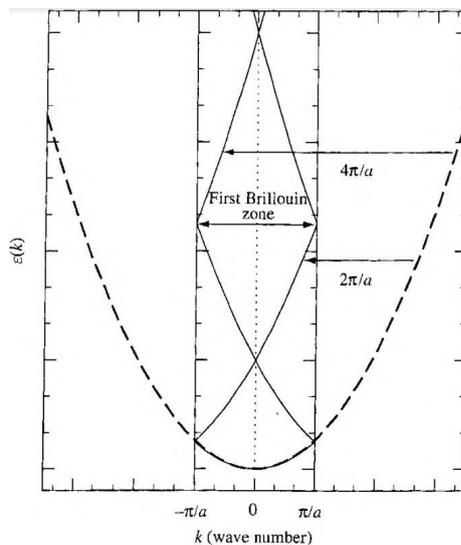


Figura 15 – Relação de dispersão para um sistema não-interagente unidimensional, elétrons livres. Retirado e adaptado de [63].

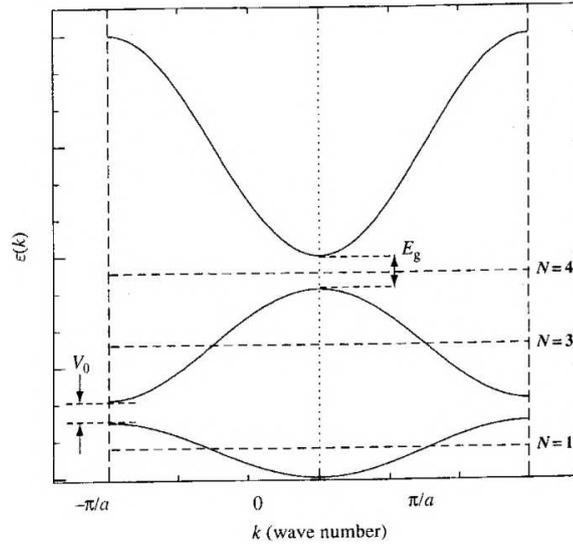


Figura 16 – Bandas de energia para o modelo monoatômico de uma rede unidimensional. O potencial externo $V(x) = V_0 \cos(2\pi x/a)$. Existe um espaçamento entre as duas primeiras bandas (V_0) na fronteira, e um espaçamento entre a segunda e a terceira banda centrado ao meio (E_g). Cada banda acomoda até dois elétrons (*spin up* e *spin down*). Semicondutores possuem bandas completamente preenchidas, enquanto nos metais, o nível de Fermi localizada na metade da banda. Linhas horizontais indicam o nível de Fermi do sistema com um, dois, três e quatro elétrons de valência por átomo. Retirado e adaptado de [63].

de fase $\exp^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$. Explorando o teorema de Bloch é possível escrever as funções de onda eletrônica de um sistema em um potencial periódico usando o fato que uma função periódica sempre pode ser representada por séries de Fourier

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} \exp^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (5.88)$$

onde $\mathbf{G} = n_1 \mathbf{b}_1 + n_2 \mathbf{b}_2 + n_3 \mathbf{b}_3$ são os vetores da rede recíproca. Para um sistema infinito, qualquer vetor \mathbf{k} deve ser permitido. No entanto, vetores fora da primeira zona de Brillouin podem ser re-escritos na forma $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}_0$, com \mathbf{k} dentro da primeira BZ. A função de onda em \mathbf{k}' é dada por

$$\begin{aligned} \Psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) &= \exp^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}'+\mathbf{G}} \exp^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \\ &= \exp^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}'+\mathbf{G}+\mathbf{G}_0} \exp^{i(\mathbf{G}+\mathbf{G}_0)\cdot\mathbf{r}} \\ &= \exp^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}'} C_{\mathbf{k}'+\mathbf{G}'} \exp^{i\mathbf{G}'\cdot\mathbf{r}} \end{aligned} \quad (5.89)$$

Em resumo, o cálculo da função de onda de todos os elétrons em um sólido infinito é mapeado pelo teorema de Bloch. O cálculo da função de onda para um número finito de elétrons em uma célula unitária possui, a princípio, infinito vetores de onda na primeira zona de Brillouin. Obviamente, resolver o problema eletrônico para um número infinito de estados não é viável. No entanto, é possível obter as propriedades físicas de um sistema

com precisão numérica usando um conjunto de funções de onda com números finitos de pontos \mathbf{k} 's na primeira ZB .

Considerando um sistema contendo dois elétrons na célula unitária, como exemplo, sujeito as condições periódicas de contorno (CPC). Se o sistema é não-polarizado, então somente o estado de menor valor $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ no volume será ocupado pelos dois elétrons com *spin* opostos. Devido ao teorema de Bloch, a função de onda possui a mesma periodicidade da célula unitária, a não ser por um fator associado ao vetor de onda \mathbf{k} e é dada pela (5.83) e a densidade eletrônica associada é

$$n_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = 2 |\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 \quad (5.90)$$

uma vez que o sistema é periódico, a densidade é repetida sem mudanças em todas as réplicas da célula unitária, para qualquer combinação dos vetores da rede. A função de onda não é periódica na célula unitária, no entanto, é periódica em uma super-célula, no qual apenas alguns vetores de onda \mathbf{k} são permitidos. No limite, em que ocorre um número muito grande tendendo ao infinito, de replicações da célula ao longo de alguma direção, a densidade pode ser escrita como:

$$n_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k} \in ZB} \omega_{\mathbf{k}} |\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 \quad (5.91)$$

onde a somatória ocorre sobre todos vetores \mathbf{k} na BZ da célula unitária, e $\omega_{\mathbf{k}}$ são os fatores de peso que dependem da simetria da célula unitária. No limite de espaços infinitamente próximos de pontos \mathbf{k} , no qual corresponde a um cristal infinito, a soma se torna uma integral. Na prática, no entanto, a única forma computacional de resolvê-la é aproximar a integral completa da ZB em uma somatória sobre um conjunto finitos de pontos \mathbf{k} . Essa aproximação recebe o nome de malha ou amostragem da zona de Brillouin. O número de pontos necessários dependerá do tamanho e das características de cada sistema. Um método eficiente para escolher a malha de pontos \mathbf{k} a ser usada para o somatório foi proposto em 1976 por Monkhorst e Pack [64]. Eles apresentaram uma fórmula simples que fornece malhas uniformes, válidas para qualquer cristal:

$$\mathbf{k}_{n_1, n_2, n_3} = \sum_{i=1}^3 \frac{2n_i - N_i - 1}{2N_i} \mathbf{G}_i \quad (5.92)$$

em \mathbf{G}_i são os vetores primitivos da rede recíproca. Esse conjunto de pontos integrará exatamente uma função periódica com componentes de Fourier extendidas apenas em cada direção N_i vezes ao longo da translação. Para muitos tipos de cristal, é ideal considerar N_i par, de tal forma que a malha resultante contenha os pontos de mais alta simetria. A vantagem é que é possível obter a mesma amostragem a zona de Brillouin usando um número menor de pontos \mathbf{k} . Isso implica, conseqüentemente, em um menor custo computacional.

Como discutido anteriormente, para sólidos, o teorema de Bloch mostra que a função de onda deve ser constituída de um fator de fase e uma parte periódica que verifica $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$. Isso pode ser usado para introduzir naturalmente o conjunto de base de ondas planas (*PW*). As *PW* são soluções da equação de Schrödinger na presença de um potencial externo constante e nas regiões intersticiais atômicas. Perto dos núcleos atômicos, no entanto, o potencial externo está longe de ser constante, e a solução da equação de autovalores está longe de ser um simples *PW*, ela necessita ser escrita como uma combinação linear de ondas planas.

Em geral qualquer função no espaço real pode ser escrita como uma transformada de Fourier da função no espaço recíproco

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \int e^{i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}} h_{\mathbf{k}}(\mathbf{g}) d\mathbf{g} \quad (5.93)$$

devido a periodicidade de $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, os únicos valores permitidos de \mathbf{g} são aqueles que satisfazem $e^{i\mathbf{g}\cdot\mathbf{R}} = 1$, isto é, $\mathbf{g}\cdot\mathbf{R} = 2n\pi$, em \mathbf{R} é o vetor da rede de Bravais e $\mathbf{g}=\mathbf{G}$ é o vetor da rede recíproca. Uma função geral para a função de onda é

$$\phi^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}=0}^{\infty} C_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (5.94)$$

Definindo a função de base de ondas planas

$$\phi_{\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (5.95)$$

no qual é normalizado

$$\langle \phi_{\mathbf{G}} | \phi'_{\mathbf{G}'} \rangle = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} e^{i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \frac{1}{\Omega} (\Omega \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}) = \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}, \quad (5.96)$$

então as *PW* correspondentes a diferentes vetores de onda, $\mathbf{G} \neq \mathbf{G}'$, são ortogonais. Dessa forma a equação (5.81) pode ser escrita como

$$\phi_j^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}=0}^{\infty} C_{j\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \phi_{\mathbf{G}}(\mathbf{r}) \quad (5.97)$$

o fator de fase $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ envolve o vetor de onda \mathbf{k} na primeira zona de Brillouin, enquanto os vetores da rede recíproca \mathbf{G} estão sempre de fora da *BZ*, exceto para $\mathbf{G} = \mathbf{0}$. Observa-se que as equações (5.97) e (5.89) são bem similares. Os coeficientes $C_{j\mathbf{k}}(\mathbf{G})$ são dados por

$$C_{j\mathbf{k}}(\mathbf{G}) = \int_{\Omega} \phi_{\mathbf{G}(\mathbf{r})}^{\mathbf{k}*} \phi_j^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \phi_j^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (5.98)$$

No conjunto de base de onda planas, a energia cinética e as energias potenciais dos elementos de matrizes do Hamiltoniano $H_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^{\mathbf{k}} = T_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^{\mathbf{k}} + V_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^{\mathbf{k}}$, são dadas por

$$T_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^{\mathbf{k}} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \langle \phi_{\mathbf{G}} | \nabla^2 | \phi'_{\mathbf{G}'} \rangle = \frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}, \quad (5.99)$$

e

$$V_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^{\mathbf{k}} = \langle \phi_{\mathbf{G}} | \hat{V} | \phi'_{\mathbf{G}'} \rangle = \frac{1}{\Omega} \int V(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \tilde{V}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \quad (5.100)$$

onde $\tilde{V}(\mathbf{G} - \mathbf{G}')$ é a transformada de Fourier do potencial, e se, \hat{V} é um potencial local, os elementos da matriz são independentes do vetor de onda \mathbf{k} na zona de Brillouin. E podemos reescrever a equação independente do tempo de Schrödinger como uma equação de autovalores da forma

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left(\frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{k} + \mathbf{G}'|^2 \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} + \tilde{V}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right) C_{j\mathbf{k}}(\mathbf{G}') = \epsilon_{j\mathbf{k}} C_{j\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \quad (5.101)$$

A princípio um número infinito de vetores \mathbf{G} são necessários para representar as funções de onda com infinita precisão. Na prática, os coeficientes $C_{j\mathbf{k}}(\mathbf{G})$ das funções de onda diminuem com o aumento de $|\mathbf{k} + \mathbf{G}|$, de forma que a expansão em ondas planas pode ser efetivamente truncada em um número finito de termos, isto é feito, limitando todas as funções de onda com energia menor que alguma energia de corte E_{cut}

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 < E_{cut} \quad (5.102)$$

para o ponto Γ ($\mathbf{K}=\mathbf{0}$), e a expressão acima define uma esfera no espaço dos vetores de onda, com raio G_{cut} dado por

$$|\mathbf{G}| < G_{cut} = \sqrt{\frac{2m_e E_{cut}}{\hbar^2}} \quad (5.103)$$

em unidades atômicas ($\hbar = m_e = 1$), $G_{cut} = \sqrt{2E_{cut}}$. Por razões históricas, a energia de corte é dada em Rydbergs, $G_{cut} = 2\sqrt{E_{cut}[Ry]}$. O confinamento desse conjunto de bases leva a um erro no cálculo das quantidades físicas, mas esse erro pode ser corrigido aumentando o valor de corte da energia de corte.

O principal problema ao utilizar o conjunto de PW é como escolher o corte. A ideia fundamental é que a função de onda responda aos potenciais atômicos. Se o potencial nuclear verdadeiro Z/r é considerado, como nos cálculos em que se considera todos os elétrons, as funções de onda de caroço exibem picos não suaves perto dos núcleos, e as funções de onda de valência exibem $n - 1$ nós, com n sendo o número quântico principal. Em ambos os casos um número muito grande de PW são necessários devido a rápida variação espacial. Este é o motivo pelo qual cálculos envolvendo todos os elétrons utilizando ondas planas são evitados, e o potencial nuclear é substituído por um pseudopotencial.

5.6.2 O MÉTODO DO PSEUDOPOTENCIAL

Como dito anteriormente, as funções de onda para elétrons livres em um sistema periódico podem ser expandidas através de ondas planas (*wave planes* - PW), e negligenciando o potencial devido aos átomos, as PW são as soluções exatas da equação de

Schrödinger. Se o potencial é razoavelmente suave, então esse pode ser tratado como uma perturbação, levando ao chamado modelo do elétron quase livre [62]. O potencial originado pelo núcleo atômico dado pela (5.80) está longe de ser suave. No caso mais simples, o do hidrogênio, o potencial tem a cara $-1/r$, no qual diverge na origem.

Antes de continuar na narrativa do desenvolvimento do método do pseudopotencial, vale introduzir a distinção no qual tem sido adotada para classificar os elétrons. Os estados eletrônicos de um átomo (classes de elétrons) tem sido classificados como: (i) aqueles que participam efetivamente das ligações químicas, chamados de elétrons de valência, (ii) aqueles fortemente ligados ao núcleo, chamados de elétrons de caroço (*core electrons*), no qual não participam das ligações químicas e podem ser tratados como “congelados”, e (iii) os chamados de elétrons *semi-core*, no qual não participam efetivamente da ligação química, mas estão suficientemente próximos a energia dos estados de valência para sentir a presença do ambiente químico.

No intuito de superar a forma aproximada do potencial, em 1940, Hering [65] propôs um método alternativo, consistindo na construção de funções de onda para os estados de valência como combinação linear de ondas planas e de funções de onda dos estados de caroço. Escolhendo apropriadamente os coeficientes de expansão, esta função de onda se torna ortogonal aos estados de caroço (*orthogonalized plane wave method - OPWM*). A introdução desse tipo de função de onda leva a criação de um potencial eletrostático capaz de suavizar o potencial elétrico exercido sobre os elétrons de valência e possibilita que todos os estados de caroço sejam excluídos. Dessa forma, cada átomo passa a ser considerado como composto apenas pelos elétrons de valência e por um núcleo carregado positivamente, blindado por essa cama de elétrons de caroço. Esse potencial é denominado de *pseudopotencial* e deve ser construído cuidadosamente a fim de reproduzir com precisão as propriedades ligantes do verdadeiro potencial.

A proposta de construção de um pseudopotencial se justifica principalmente pelo fato de que, dentre todos os estados eletrônicos ocupados nos átomos do sistema, apenas os elétrons de valência são os que efetivamente participam das ligações e das reações químicas, uma vez que são fracamente ligados aos núcleos. Por outro lado, os estados eletrônicos de caroço, que contêm elétrons fortemente ligados aos núcleos, não exercem influência significativa nos processos de ligação, reatividade e quaisquer outras formas de perturbação, uma vez que possuem energias muito mais baixas. Suas funções de onda têm pouca superposição (ou *overlapping*) com os átomos vizinhos e, por conseguinte, tais estados podem ser desprezados. Como consequência, a distribuição eletrônica na região do caroço não se altera quando os átomos são colocados em diferentes ambientes químicos [66].

A figura 17 apresenta um gráfico esquemático no qual ilustra a discussão anterior. Devido a remoção dos elétrons de caroço e a consideração apenas dos elétrons de valência, o

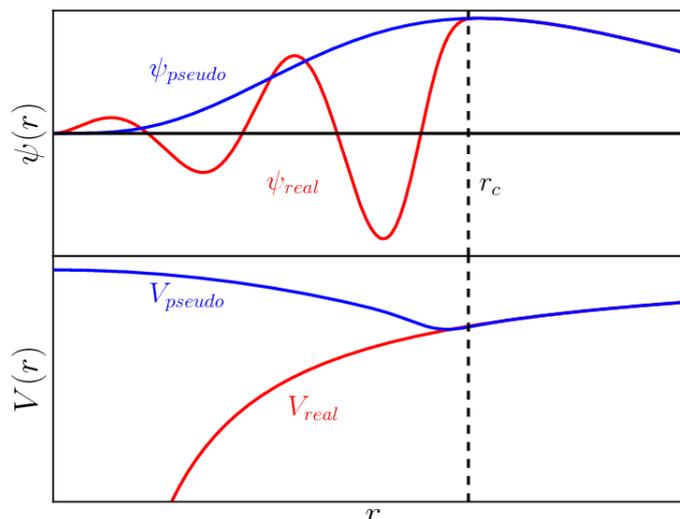


Figura 17 – Representação esquemática da pseudofunção de onda (gráfico superior) e do pseudopotencial (gráfico inferior), em função da distância r . As linhas vermelhas representam valores reais, com oscilações e divergências, enquanto as linhas azuis representam os pseudo-valores. A partir de um determinado raio r maior que o raio de corte ($r > r_c$), a função de onda real e a pseudofunção de onda (bem como os potenciais reais e pseudopotenciais) passam a coincidir. Retirado e adaptado de [67].

potencial atrativo coulombiano divergente na origem, é substituído por um pseudopotencial mais suave. Este pseudopotencial é capaz de descrever totalmente a interação elétron-núcleo. Assim como, as funções de onda de valência apresentam um comportamento oscilatório decorrente da ortogonalização com respeito aos estados de caroço, são substituídas por uma pseudofunção de onda, suave e sem nós, na região do caroço, idêntica as funções de onda reais na região de valência, construídas de forma a reproduzir o mesmo espectro de energia das funções de onda reais. A partir de um determinado raio r maior que o raio de corte ($r > r_c$), a função de onda real e a pseudofunção de onda (bem como os potenciais reais e pseudopotenciais) passam a coincidir. Esse procedimento reduz o custo computacional quando são tratados sistemas com grande número de átomos.

PSEUDOPOTENCIAIS DE NORMA CONSERVADA

Os pseudopotenciais podem ser construído de diferentes maneiras e recebem uma classificação de acordo com os parâmetros utilizados. Existem duas classes mais comuns que são os: pseudopotenciais empíricos e os pseudopotenciais *ab initio*. O primeiro ajusta-se seus parâmetros baseando-se através de dados de bandas de energia experimentais. O segundo obtém todos os seus parâmetros através da resolução do equação de Schrödinger.

A primeira aproximação não-empírica para pseudopotenciais foi proposta por Phillips e Kleinman [68]. Essa aproximação, no entanto, apresentava uma grave problema: a pseudo-função de onda normalizada possuía uma amplitude diferente da função de onda

eletrônica completa. Fora da região de caroço, o formato era o mesmo mas as funções de onda eram proporcional entre si por um fator de normalização. Isto não era aceitável porque levava a uma distribuição de carga de valência incorreta, e provocava alterações nas propriedades de ligação.

O procedimento comum para obter o pseudopotencial inicia-se resolvendo a equação eletrônica radial de Schrödinger para todos os elétrons (AE) em uma dada configuração atômica, chamada de configuração de referência.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{2m_e r^2} + V_{KS}^{AE}(r) \right) r R_{AE}^{nl}(r) = \varepsilon_{nl}^{AE} r R_{AE}^{nl}(r) \quad (5.104)$$

onde $V_{KS}^{AE}(r)$ é o potencial de um único elétron nas equações autoconsistentes de Kohn-Sham, contendo os efeitos relacionados aos elétrons de valência e de caroço

$$V_{KS}^{AE}[n^{AE}](r) = -\frac{Z}{r} + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{xc}[n^{AE}](r) \quad (5.105)$$

onde $n^{AE}(r)$ é a densidade eletrônica para os estados ocupados e Z é a carga nuclear total. A transformação em pseudopotencial ocorre em um processo seguindo algumas condições importantes

1. Os autoestados do pseudo-Hamiltoniano devem possuir os mesmos autovalores da função de onda de todos os elétrons

$$\varepsilon_{nl}^{ps} = \varepsilon_{nl}^{AE} \quad (5.106)$$

2. O potencial completo de todos os elétrons e o pseudopotencial assumem os mesmos valores além de um certo raio r_c , que é chamado de raio de corte, assim como a função de onda eletrônica total e a pseudo-função de onda. O r_c é fortemente dependente de cada componente do momento angular l :

$$r R_{AE}^{nl}(r) = r R_{ps}^{nl}(r) \quad r > r_c \quad (5.107)$$

em particular as pseudo-funções de onda originadas da solução de a equação radial de Schrödinger deve ser sem nós para garantir suavidade e livre de oscilações indesejadas.

3. As integrais espaciais para a densidade de todos os elétrons e pseudo densidade de carga devem dar o mesmo valor para cada raio r além de r_c : isso significa que as pseudo-funções de onda são forçadas a assegurar a mesma norma que a verdadeira função de onda

$$\int_0^r r'^2 |R_{AE}^{nl}(r)|^2 dr' = \int_0^r r'^2 |R_{ps}^{nl}(r)|^2 dr' \quad r > r_c \quad (5.108)$$

Essa condição garante a conservação da norma, objetivo desse tipo de pseudopotencial, e foi proposta por inicialmente por Hamann, Schlüter e Chiang [69].

A pseudo-função de onda construída de acordo com essas características é utilizada para provocar uma inversão analítica da equação radial de Schrödinger onde obtém-se o *screed* pseudopotencial :

$$v_{PS}^{(sc)l} = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_{PS}^l(r)} \frac{d^2}{dr^2} [rR_{PS}^l(r)] \quad (5.109)$$

onde o índice n foi retirado para indicar que a pseudização é feita para os mais baixos estados de valência de cada momento angular, enquanto os estados de caroço desaparecem da descrição. Os estados de caroço entram no procedimento de geração do pseudopotencial somente através do potencial autoconsistente $V_{KS}^{AE}(r)$. Os estados de mais alta valência do mesmo momento angular correspondem a estados excitados do pseudopotencial.

O pseudopotencial é finalmente obtido pela subtração dos potenciais de Hartree e troca-correlação calculados somente para os elétrons de valência

$$v_{PS}^l = v_{PS}^{(sc)l} - \int \frac{n_v(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{xc}[n_v](r) \quad (5.110)$$

com

$$n_v(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^l |rR_{ps}^l(r)|^2 \quad (5.111)$$

onde l_{max} é o mais alto momento angular presente em um átomo isolado na configuração de referência. Os principais pseudopotenciais de norma conservada são Troulier-Martis e RRKJ, Uma descrição desses pseudopotenciais pode ser encontrada em [63].

CORREÇÕES NÃO-LINEARES DE CAROÇO

Caso ocorra uma sobreposição significativa entre as densidades de carga dos elétrons de valência e dos elétrons de caroço, o processo de separação durante a construção dos pseudopotenciais leve a erro devido ao potencial de troca-correlação e a energia não serem funções lineares da densidade. Sistemas com poucos elétrons de valência como os átomos alcalinos e metais de transição onde a banda de valência d sobrepõem espacialmente sobre os estados s e p de caroço, são exemplos desse efeito. Nesses casos, a magnitude da densidade de caroço na região de sobreposição é comparável com a densidade de valência, e a energia de correlação não pode ser escrita como $E_{xc}[n_c(r)] + E_{xc}[n_v(r)]$, $[n_c(r)]$ e $[n_v(r)]$ as densidades de caroço e de valência, respectivamente. Para evitar a inclusão de estados de *semi-core* explicitamente nos estados de valência, em 1982 Louie e colaboradores [70] propuseram uma aproximação que atualmente conhecida como correções não-lineares de caroço (*non-linear core correction- NLCC*). A aproximação consiste em:

- (i) O pseudopotencial dado pela equação (5.110) é substituído por

$$v_{PS}^l = v_{PS}^{(sc)l} - \int \frac{n_v(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{xc}[n_v + n_c](r) \quad (5.112)$$

(ii) Uma vez que $[n_c(r)]$ não é uma função suave, esta então é substituída por

$$[n_c(r)] = \frac{A \sin(Br)}{r} \quad \text{para } r < r_0 \quad (5.113)$$

onde os parâmetros A e B são determinados pelas condições de continuidade de n_c e a existência da primeira derivada em r_0 , raio escolhido onde a densidade dos estados de caroço são uma ou duas vezes o raio da densidade de valência.

CORREÇÕES RELATIVÍSTICAS

No caso de átomos pesados, os elétrons de caroço nas camadas mais profundas possuem energias tão altas que eles devem ser tratados relativisticamente. O operador de energia na equação de Schrödinger é substituído pela equação de Dirac no qual é invariante contra rotações e reflexões, e dessa forma as soluções possuem um momento angular total $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$ bem definido e paridade \hat{P} . A equação de Dirac inclui todos os efeitos relativísticos de acoplamento *spin*-órbita.

Se a função de onda atômicas forem descritas em termos do momento angular l e *spin* $s = 1/2$, ao invés dos momento angular total j , então o termo de acoplamento *spin*-órbita aparece. Nesse caso, o pseudopotencial total a ser usado nos cálculos relativísticos se torna

$$\hat{v}_{PS}(r) = \sum_l v_{PS}^l(r) \hat{P}_l = \sum_l \left[v_{PS}^{(SR)l}(r) + v_{PS}^{(SO)l}(r) \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} \right] \hat{P}_l \quad (5.114)$$

onde

$$v_{PS}^{(SR)l}(r) = \frac{1}{2l+1} \left[l v_{PS}^{l-1/2} + (l+1) v_{PS}^{l+1/2} \right] \quad (5.115)$$

é o potencial médio que é apropriado para cálculos escalares relativísticos (*scalar relativistic*), isto é, sempre que o efeito *spin*-órbita sobre os elétrons de valência não é relevante. O outro termo

$$v_{PS}^{(SO)l}(r) = \frac{2}{2l+1} \left[v_{PS}^{l+1/2} - v_{PS}^{l-1/2} \right] \quad (5.116)$$

é um pseudopotencial que descreve a força do acoplamento *spin*-órbita.

PSEUDOPOTENCIAIS ULTRA MACIOS - USPP

A restrição de conservação da norma é o principal fator para a dureza de um pseudopotencial. A dureza de um pseudopotencial está relacionada a dois fatores: (i) ao conjunto de ondas planas necessárias pra descrever os elétrons e (ii) a capacidade das funções de onda de valência em descrever a resposta do sistema a uma mudança no ambiente adequadamente, ou seja, a transferibilidade do pseudopotencial. Em geral,

potenciais “duros” descrevem as propriedades dos núcleos e são mais transferíveis de um material para outro.

Em 1990, David Vanderbilt [71] desenvolveu uma nova classe de pseudopotenciais na tentativa de descrever sistema, como os elementos da primeira linha e da segunda linha dos metais de transição que necessitavam de pseudopotenciais duros para garantir a transferibilidade e exigindo um largo conjunto ondas planas. Essa classe de pseudopotencial desenvolvido por Vanderbilt concentrou-se na redução do número mínimo de ondas planas que estava diretamente ligado na relaxação da condição de conservação da norma. Vale ressaltar que a restrição de conservação da norma está intimamente conectada com o conceito de transferibilidade, no entanto, não é necessário que a norma da função de onda eletrônica total coincida com a pseudofunção de onda dos elétrons de valência. Vanderbilt ainda mostrou que a suavização do pseudopotencial garantia a alta transferibilidade, o que levou a serem chamado de *ultrasoft pseudopotentials*, ou em português, pseudopotenciais ultra macios.

O pseudopotencial construído por Vanderbilt parte da classe dos pseudopotenciais não-locais multi-separáveis e generalizados, redefinindo o operador potencial não-local como

$$\Delta\widehat{V}_{US}^l = \sum_{i,j} D_{ij}^l \sum_{m=-l}^l |\beta_i^{lm}\rangle \langle \beta_j^{lm}| \quad (5.117)$$

onde

$$D_{ij}^l = B_{ij}^l + \epsilon_{il} Q_{ij}^l \quad (5.118)$$

dessa forma

$$\Delta\widehat{V}_{US}^l = \sum_{i,j} B_{ij}^l \sum_{m=-l}^l |\beta_i^{lm}\rangle \langle \beta_j^{lm}| + \sum_{i,j} \epsilon_{il} Q_{ij}^l \sum_{m=-l}^l |\beta_i^{lm}\rangle \langle \beta_j^{lm}| \quad (5.119)$$

O primeiro termo é o mesmo encontrado nos pseudopotenciais separáveis generalizados de norma conservada, enquanto o segundo termo é somente anulado se condição de normalização generalizada $Q_{ij}^l = 0$. Caso contrário, a relação entre a norma da função de onda de todos os elétrons e as pseudofunção é

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{AE}^{ilm} | \Phi_{AE}^{ilm} \rangle_{r_c} &= \langle \Phi_{PS}^{ilm} | \Phi_{PS}^{ilm} \rangle_{r_c} + Q_{ij}^l \\ &= \langle \Phi_{PS}^{ilm} | \left(\widehat{I} + \sum_{i,j} Q_{ij}^l \sum_{m=-l}^l |\beta_i^{lm}\rangle \langle \beta_j^{lm}| \right) | \Phi_{PS}^{ilm} \rangle_{r_c} \end{aligned} \quad (5.120)$$

em uma forma mais compacta

$$\widehat{S} = \widehat{I} + \sum_l \sum_{i,j} Q_{ij}^l \sum_{m=-l}^l |\beta_i^{lm}\rangle \langle \beta_j^{lm}| \quad (5.121)$$

e a conservação da norma é reescrita como

$$\langle \Phi_{AE}^{ilm} | \Phi_{AE}^{ilm} \rangle_{r_c} = \langle \Phi_{PS}^{ilm} | \hat{S} | \Phi_{PS}^{ilm} \rangle_{r_c} \quad (5.122)$$

e o critério de transferibilidade

$$-\frac{1}{2} \left\{ [rR^l(\epsilon, r)]^2 \frac{d}{d\epsilon} \frac{d}{dr} \ln R^l(\epsilon, r) \right\}_{r_c} = \langle \Phi_{PS}^{ilm} | \Phi_{PS}^{ilm} \rangle_{r_c} + Q_{ij}^l \quad (5.123)$$

se torna a norma da função de onda de todos os elétrons para quando a pseudo-função de onda é acrescida do elementos da diagonal de \hat{Q} . Os elementos de matriz Q_{ij}^l representam a quantidade de carga que falta na pseudo-função de onda de momento angular l , calculado usando a energia de referencia ϵ_{il} . Relaxando a restrição de conservação da norma, todas as funções de onda em diferentes referências de energia pode ser “pseudizada” independentemente, requisitando apenas que o encontro das derivadas logarítmicas no raio de corte. Na prática, isso significa que ao raio de corte pode ser aumentado, bem além do máximo da função de onda radial. A Figura 18 mostra esse comportamento. Para raio de

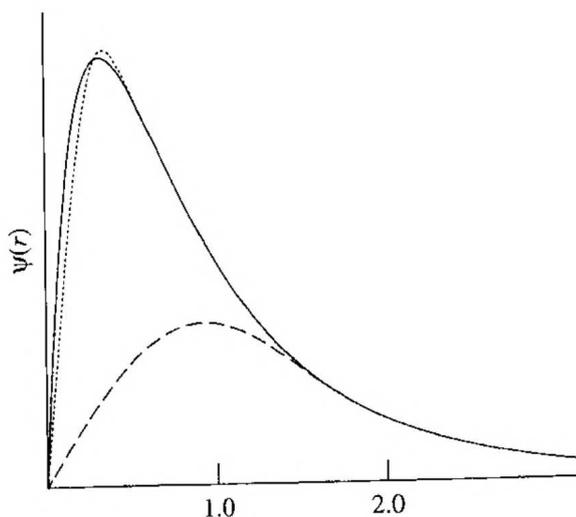


Figura 18 – Função de onda radial 2p do oxigênio (linha sólida) e a correspondente conservação da norma (linha pontilhada) e as funções de onda ultra macias (linha tracejada). Retirado e adaptado de [71].

cortes maiores a derivada da função de onda é menor, e assim, uma vez que não existe nenhuma restrição sobre a norma, o pico não suave na pseudo-função de onda pode ser evitado, resultando em funções de onda mais suaves.

ALGUMAS CONSIDERAÇÕES SOBRE PSEUDOPOTENCIAIS

Dado um sistema, a primeira decisão é decidir se o cálculo deve incluir todos os elétrons, ou se o pseudopotencial é suficiente para descrever os sistema. Se os resultados, isto é, as energias, necessitam de um precisão extrema a primeira alternativa é a melhor escolha. Caso contrário, algumas considerações sobre pseudopotenciais necessitam ser feitas

- (i) A escolha do tipo de pseudopotencial, *ultrasoft* ou de norma conservada, depende muito do tipo de conjunto de base a ser utilizado. Se for empregada a base *PW*, *USPP* podem ser considerados uma boa escolha, pois reduzem o número de ondas planas. No entanto, *USPP* e pseudopotenciais de norma conservada são basicamente equivalentes.
- (ii) Pode-se utilizar em um cálculo a mistura de pseudopotenciais, isto é, cada elemento químico pode ser descrito utilizando um tipo de pseudopotencial.
- (iii) Correções relativísticas devem ser consideradas quando se trata de átomos pesados, enquanto o uso correções não-lineares é suficiente para átomos leves.
- (iv) A performance de um pseudopotencial deve ser analisada em conjunto com base utilizada. No caso de *PW*, a energia de corte deve ser aumentada em certos casos para a convergência e acurácia dos resultados seja obtida.

5.7 DFT NA PRÁTICA: QUANTUM ESPRESSO

O desenvolvimento de um software próprio capaz de resolver as equações da Teoria do Funcional da Densidade (*DFT*), com uma alta confiabilidade dos resultados é sem sombra de dúvidas um almejo da maioria dos pesquisadores da área de Física do Estado Sólido e Química Computacional. Devido a complexidade e dificuldade do desenvolvimento, existem diversas empresas, instituições e grupos de pesquisa ao redor do mundo que concentram seus esforços na criação e aperfeiçoamento destes programas. Um destes programas é o Quantum Espresso – Versão 6.8 (QE) [72, 73] – que consiste é um conjunto integrado de códigos (abertos) de computador para cálculos de estrutura eletrônica e modelagem de materiais em nanoescala. Este por sua vez, baseia-se na teoria do funcional da densidade, ondas planas e pseudopotenciais.

O QE é capaz de realizar cálculos para determinar o estado fundamental, como energias totais autoconsistentes, forças, estresse, e os orbitais Kohn-Sham, assim como cálculos de otimização de geometria, dinâmica molecular e de superfícies. Vale ressaltar que o programa é capaz de realizar cálculos eletroquímicos, de propriedades espectroscópicas e responsivas, e ainda de transporte quântico. Enfocaremos no cálculo do estado fundamental eletrônico e de otimizações de geometria.

Para que seja possível obter informações sobre a estrutura eletrônica e a geometria de qualquer material em estudo é preciso informar ao programa informações básicas e necessárias sobre qual o tipo de cálculo e parâmetros iniciais que o mesmo deva utilizar para realizar suas operações. Antes de construir o *input*, ou o arquivo de entrada, que contém todas essas informações e que pode ser alterado sempre que necessário, é preciso:

- (i) Determinar o tipo de material que deseja estudar e conseqüentemente sua geometria (posições atômicas, rede de Bravais, o tamanho da célula, os tipos de átomos, a quantidade de átomos);
- (ii) Escolher o pseudopotencial associado ao átomo (norma conservada, *PAW*, *USPP*), o funcional de troca-correlação a ser empregado (LDA/GGA ou outro), correção relativística (interação *spin*-órbita) caso o sistema apresente polarização de *spin* ou tenha em átomos pesados;
- (iii) Escolher qual o tipo de cálculo que será utilizado, isto é, se serão otimizadas apenas as posições atômicas, a relaxação estrutural completa (posições e volume), ou apenas determinar a energia do sistema sem passar pelo processo de otimização de posição ou relaxação.

Os programas baseados na *DFT* [74], assim como o Quantum Espresso, buscam resolver a equações autoconsistentes de Kohn-Sham

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \sum_{i,I} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc} \right) \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r})$$

$$i = 1, 2, 3, \dots, N \quad (5.124)$$

em que $\varphi_i(\mathbf{r})$ são os orbitais K-S com energia ε_i , N é o número de estados, o primeiro termo é a energia cinética, o segundo o potencial gerado pelos núcleos e os outros elétrons, V_n , o terceiro o potencial de Hartree, V_H , e por último o potencial de troca e correlação v_{xc} . A da densidade eletrônica é dada por

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^N f_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (5.125)$$

onde f_i é o número de ocupação de orbitais, tipicamente dado pela distribuição de Fermi-Dirac.

As arquiteturas desses softwares consistem de etapas que seguem um certo padrão como descrito na Figura 19. Inicialmente é requerido um arquivo de entrada, o *input*, no qual contém os parâmetros, que inclui as informações atômicas, incluindo o tipo de átomo, sua posição espacial, as dimensões da célula, rede de Bravais, o tamanho da célula, os tipos de átomos, a quantidade de átomos, e o pseudopotencial associado. Além disso, os parâmetros relacionados a precisão do cálculo também são requeridos, como o número de pontos \mathbf{k} na zona de Brillouin, a energia das funções de onda no espaço recíproco, e os critérios de convergência, isto é, o valor para o qual a diferença entre dois ciclos autoconsistentes se torna menor ou igual ao um valor informado pelo usuário.

Para o primeiro cálculo eletrônico do estado fundamental, a superposição de densidades eletrônicas de átomos isolados é usada como estimativa inicial para a densidade

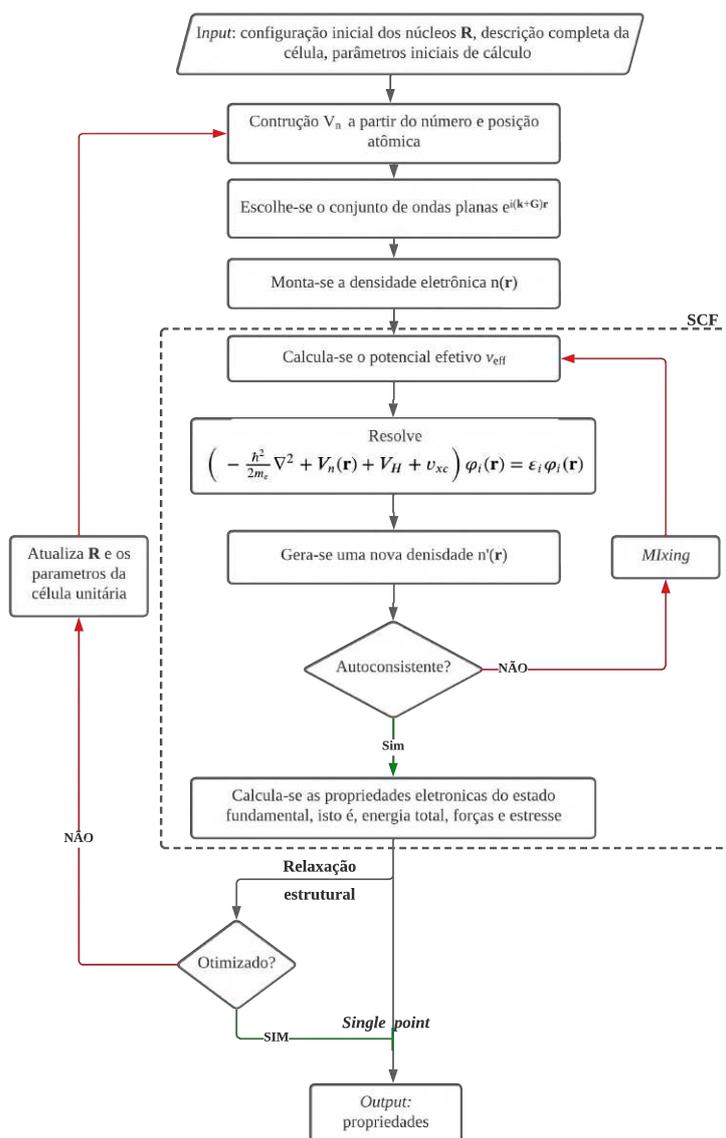


Figura 19 – Representação geral dos cálculos *DFT*. Retirado e adaptado de [74].

eletrônica. Determinada a densidade eletrônica inicial, determina-se o potencial efetivo e calcula-se equação de autovalores de K-S em que serão obtidas novas funções de onda $\varphi_i(\mathbf{r})$ que gerará uma nova densidade eletrônica. Este processo é então repetido até que a nova densidade corresponda à densidade antiga dentro de uma tolerância desejada, caso ocorra, dizemos que “atingimos a autoconsistência”. Para tornar os cálculos da obtenção da densidade mais rápidos, ocorre uma extrapolação da densidade baseada em soluções anteriores, ocorrendo um *mixing* de densidades, isto é, a nova densidade será baseada na antiga em uma dada proporção. Este procedimento ocorre enquanto o processo de autoconsistência não é alcançado. Uma vez obtida autoconsistência, é calculado as propriedades eletrônicas do estado fundamental, como energia, forças e estresse do sistema.

Três tipos de cálculos podem ser básicos podem ser realizados no QE: *single*

point, relaxação estrutural e dinâmica molecular. Por conveniência do estudo adotado nessa dissertação falaremos apenas das duas primeiras. Em cálculos de *single point*, o estado fundamental eletrônico é calculado para uma determinada configuração atômica. Em simulações de relaxamento estrutural, a energia é minimizada em relação às posições atômicas ou volume da célula, enquanto emprega as forças atômicas computadas através das equações de Hellmann-Feynman ou pelo tensor de tensão, respectivamente. A convergência ou otimização de geometria geralmente determinada utilizando o critério de convergência em que as forças atuantes em cada átomo sejam mínimas ou próximas de zero. Isso garante que o sistema esteja o mais perto possível do seu estado de mínima energia, evitando estresse e ou estruturas instáveis. De fato, o estado fundamental eletrônico precisa ser determinado para cada configuração atômica encontrada durante a simulação de relaxação estrutural.

O resultado dos cálculos *DFT* pode ser usado para calcular uma série de propriedades, como comprimentos de ligação de equilíbrio, *gap*, momento dipolar, energia de superfície, energia coesiva, energia de defeito, constante de rede, módulos elásticos, densidade de estados, estrutura de bandas entre outros.

Compreendido a arquitetura, o próximo passo para obter algumas propriedades citadas acima, é realizar uma sequência de procedimentos que visam garantir a confiabilidade da simulação e um baixo custo computacional.

5.7.1 PROPRIEDADES MECÂNICAS E ELETRÔNICAS

Como mencionado nas seções anteriores, os resultados obtidos da teoria do funcional da densidade são capazes de nos fornecer informações sobre as propriedades eletrônicas e mecânicas dos materiais. Nesse trabalho exploramos *bulk modulus* e energia de coesão para obter informações sobre a estabilidade das estruturas, e a estrutura de bandas e densidade de estados para analisar a propriedade eletrônica.

BULK MODULUS

Cálculos de propriedades do estado fundamental de *bulk* dos materiais, como constantes de rede, posições atômicas, comprimentos de ligação e *bulk modulus*, desempenham um papel importante na Física da Matéria Condensada. Os cálculos de *bulk* nos ajudam a entender, caracterizar e prever as propriedades mecânicas dos materiais.

Através da Teoria Funcional da Densidade é possível obter vários observáveis a partir de energias totais e densidades de elétrons. Entre eles, podemos obter o *bulk modulus* do material em estudo. O *bulk modulus* é uma propriedade elástica que mede da resistência à mudança de volume de um material e, é considerado um parâmetro físico que reflete o caráter da ligação em cristais. É usado principalmente como um indicador de dureza do

crystal [75, 76] e resistência à fratura [77, 78]. Quanto maior o seu valor, maior deve ser a pressão necessária para mudar o volume de um material. Além disso, a capacidade de prever essa grandeza para um composto ou material abre múltiplas possibilidades para o avanço do projeto de novas barreiras térmicas [79], conversores de energia termoelétrica de maior eficiência [80], memória de mudança de fase [81], gravação magnética assistida por calor, gerenciamento térmico de dispositivos eletrônicos em nanoescala [82], entre outros.

A obtenção do *bulk modulus* por meio da DFT pode ser feita através do uso de uma equação de estado (*equation of state - EOS*) que está diretamente atrelada a estrutura de equilíbrio de um cristal. Uma EOS particularmente popular é a proposta por Birch seguindo o trabalho anterior de Murnaghan. Assim, a energia interna (energia dentro de um volume de controle v) de um sólido é dada pela equação de Birch-Murnaghan [83]

$$E(v) = E_0 + \frac{9v_0B}{16} \left\{ \left[\left(\frac{v_0}{v} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B' + \left[\left(\frac{v_0}{v} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{v_0}{v} \right)^{2/3} \right] \right\} \quad (5.126)$$

Sendo B e B' respectivamente o *bulk modulus* e sua derivada de pressão em condições de equilíbrio, correspondendo a $v \equiv v_0$ e energia interna mínima E_0 . Na prática, o cálculo é feito considerando a célula unitária de interesse e assumindo uma série de valores em torno de v_0 para o volume. As energias totais são então calculadas a partir dos primeiros princípios, e todos os quatro parâmetros em $E(v)$ são encontrados por meio de um procedimento de ajuste.

Em materiais cristalinos descritos por um único parâmetro de rede, o parâmetro de rede é uma função simples do volume da célula unitária, e o volume de equilíbrio, v_0 , portanto, determina exclusivamente a estrutura de equilíbrio, ou seja, o valor do parâmetro de rede. Este não é o caso quando múltiplos parâmetros de rede caracterizam o sistema e toda uma gama de valores de parâmetros da rede podem formar o mesmo volume de célula unitária. A estrutura de equilíbrio do material deve então ser encontrada ajustando e minimizando a energia livre dentro do espaço multidimensional dos parâmetros da rede, dado o grupo espacial do material. No entanto, uma alternativa para contornar a dificuldade em lidar com estruturas mais complexas, está em considerar somente o volume da célula, o que leva a perda de informação dos parâmetros de rede e uma redução na acurácia do valor encontrado.

ENERGIA DE COESÃO

A estabilidade estrutural de um material é um fator determinante para sua existência, e pode ser estimada a através do cálculos da energia de coesão. A energia de coesão de um cristal [84] em uma condição termodinâmica especificada é a diferença entre a energia do gás disperso de seus átomos constituintes (ou moléculas) no zero absoluto de temperatura e a energia do cristal, novamente, no zero absoluto de temperatura. Nessa

temperatura, a entalpia é igual à energia interna. Este fato estabelece a ligação entre a energia coesiva e a entalpia de formação (também conhecida como calor de sublimação ou calor latente), correspondente à variação das entalpias de temperatura zero no processo de formação de um cristal de átomos isolados. Em outras palavras, a energia de coesão é uma medida da intensidade das forças que une os átomos no estado sólido. A energia de coesão pode ser calculada usando a seguinte equação [85];

$$E_{coe} = \frac{E(A_n B_m) - (m \times E(A) + n \times E(B))}{m + n} \quad (5.127)$$

em que $A_n B_m$ é o composto; m e n são os números de átomos A e B ; $E(A_n B_m)$ é a energia total do composto $A_n B_m$, $E(A)$, $E(B)$ são as energias totais dos átomos isolados A e B , respectivamente. Quanto mais negativa for a energia de coesão, mais estável é a estrutura. Essa afirmação torna-se mais factível, tomando o módulo de cada uma das energias tratadas; caso a soma das energias individuais de cada átomo for menor que a energia total da estrutura, temos um indicativo que a existência da dessa estrutura é mais favorável do que a existência de seus átomos individuais.

DENSIDADE DE ESTADOS - DOS e ESTRUTURA DE BANDAS

Uma das principais quantidades usadas para descrever o estado eletrônico de um material é a densidade eletrônica de estados (DOS). Na física do estado sólido e da matéria condensada, a DOS do sistema refere-se ao número de estados que estão disponíveis para serem ocupados pelo sistema em cada nível de energia no intervalo E e $E + dE$. Recapitulando o que foi discutido na seção “Estrutura Eletrônica de Bandas”, a ideia básica de um cálculo *DFT* utilizando ondas planas é expressar a densidade eletrônica em funções da forma $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$. Elétrons associados a ondas planas desta forma possuem energia $E = (\hbar\mathbf{k})^2/2m$. Como resultado, uma vez que um cálculo DFT foi realizado, o DOS eletrônico pode ser determinado integrando a densidade de elétrons resultante no espaço k .

No cálculo da DOS, existem vários fatores que precisam ser considerados. Em primeiro lugar, um grande número de pontos k é necessário para obter resultados mais precisos, uma vez que os detalhes da DOS vêm de integrais no espaço k . Um segundo ponto é o gráfico da densidade de estados (Figura 20) geralmente não é plotado em termos de energia absoluta, mas em relação à energia de Fermi, E_f . A energia de Fermi é a energia do mais alto estado eletrônico ocupado ¹.

A DOS pode ser usado na caracterização de um material, seja ele metálico, semicondutor ou isolante. Além disso, a DOS também pode fornecer informações importantes

¹ Mais precisamente, o mais alto estado ocupado em $T = 0$ K, uma vez que em temperaturas diferentes de zero, as excitações térmicas dos elétrons levam a uma população de estados acima da energia de Fermi.

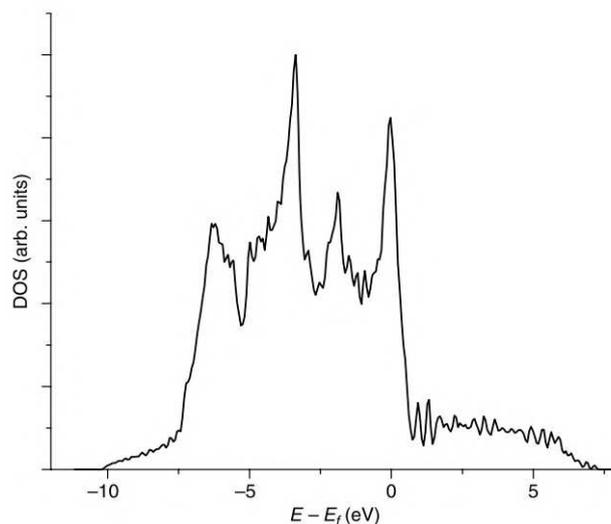


Figura 20 – Densidade de estados eletrônicos para o *bulk* de Ag, calculado usando uma supercélula contendo dois átomos e amostragem no espaço k com $24 \times 24 \times 24$ k -pontos. Retirado e adaptado de [86].

como a hibridização dos orbitais e a natureza da ligação entre os átomos. A definição mais direta de um metal é que os metais são materiais com um DOS diferente de zero no nível de Fermi como mostrado na Figura 20. Para o caso dos semicondutores e isolantes podemos considerar a densidade de estados eletrônicos calculados para o *bulk* de Si (Figura 21). Conforme indicado na figura, o DOS pode ser dividido em duas regiões distintas, a banda de valência e a banda de condução. A banda de valência é a coleção de todos os estados eletrônicos ocupados, enquanto todos os estados na banda de condução estão desocupados (em $T = 0 K$). A região de energia que separa as bandas de valência e condução não contém nenhum estado eletrônico; este é o *bandgap*. A condução de elétrons pode ser alcançada

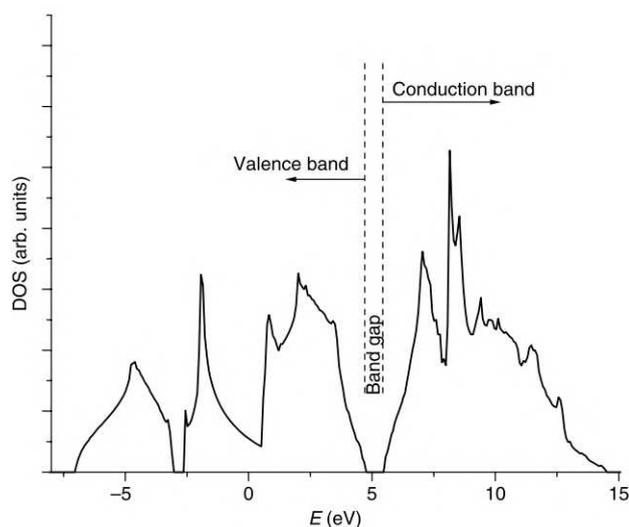


Figura 21 – Densidade de estados eletrônicos para o *bulk* de Si, calculado usando uma supercélula contendo dois átomos e amostragem no espaço k com $12 \times 12 \times 12$ k -pontos. Retirado e adaptado de [86].

introduzindo alguma perturbação no sistema, sendo evidente que materiais com *gap*, a perturbação não levará à condução de elétrons tão facilmente quanto nos metais. Materiais com *gap* são classificados como semicondutores se o *gap* for “pequeno” ou isolantes se o *gap* for “largo”. A distinção entre esses dois tipos de materiais é um tanto arbitrária, mas *gaps* maiores que ~ 3 eV são normalmente considerados *gaps* largos. Uma observação final da Figura 21 é que há vários lugares onde a inclinação do DOS muda descontinuamente. Estas são conhecidas como singularidades de van Hove.

A DOS eletrônico condensa as propriedades dos estados eletrônicos para todas as posições possíveis no espaço recíproco em uma forma simples. Uma visão mais sutil da estrutura eletrônica de um material geralmente é possível examinando a estrutura de banda do material. A estrutura de banda representa a energia dos estados eletrônicos disponíveis ao longo de uma série de linhas no espaço recíproco que normalmente formam um loop fechado começando e terminando no ponto Γ . A gama de energias que o elétron pode ter é chamada de bandas de energia ou bandas permitidas, enquanto as energias que o elétron não pode ter são chamadas de bandas proibidas ou *bandgaps*. A estrutura de banda é dada em função do vetor de onda \mathbf{k} no espaço recíproco. Uma ressalva a ser feita, está na escolha dos pontos k , pois os estados eletrônicos devem ser avaliados como uma série de pontos k espaçados juntos ao longo das direções especiais no espaço recíproco relevante para o diagrama de estrutura de banda. As direções especiais estão relacionados com os pontos de alta simetria dentro da zona de Brillouin. Cada rede de Bravais possui seu correspondente no espaço recíproco e, portanto possui seus próprios pontos de alta simetria. No trabalho desenvolvido por Hinuma et al.[87], é possível encontrar os pontos de alta simetria e suas posições no espaço dos pontos k .

A estrutura da banda pode ser usada na identificação das bandas que cruzam o nível de Fermi para determinar se o material é metálico ou não. Além disso, a estrutura da banda também é uma ferramenta útil no cálculo do *gap* direto e indireto na caracterização da condutividade elétrica do sólido, sendo assim uma ferramenta importante para descrever as propriedades dos materiais.

5.7.2 DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS DE CÁLCULO

Para descrever computacionalmente as propriedades mecânicas e eletrônicas de um material em estudo é necessário encontrar pseudopotenciais associados aos elementos químicos que o constitui capazes de fornecer resultados que descrevam algumas propriedades como comprimento de ligação, *bandgap*, parâmetro de rede, energia de coesão, etc, com relativa proximidade aos valores disponíveis na literatura. Associado ao pseudopotencial, também é necessário determinar:

- (i) número de pontos \mathbf{k} , responsáveis pela integração na zona de Brillouin;

- (ii) energia mínima das funções de onda no espaço recíproco, e conseqüentemente a energia da densidade eletrônica;
- (iii) valor do critério de convergência para a minimização de forças atômicas, associado a estrutura do material;
- (iv) valor do critério de convergência para a diferença de energia entre dois passos *scf*, associado a configuração eletrônica.

Em todos esses casos, as análises finais devem ser concentradas no estudo da energia total do sistema em função desses parâmetros. Sendo os dois primeiros itens os principais, e os dois últimos atuam como ajustes finos. Como é conhecido, estes parâmetros de cálculos estão associados a confiabilidade e ao custo computacional da simulação.

Comumente, adota-se para estudos de propriedades mecânicas e eletrônicas (Figura 22), a realização dos seguintes cálculos:

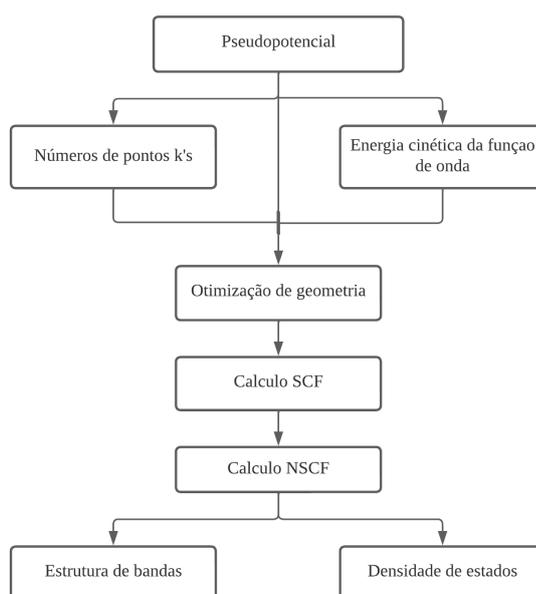


Figura 22 – Sequência de cálculos para a obtenção das propriedades mecânicas e eletrônicas do material em estudo.

- (i) parâmetros iniciais;
- (ii) otimização da geometria, que pode ser completa, isto é, melhor configuração do volume da célula e posições atômicas, ou ainda pode ser “parcial” em que apenas as posições atômicas são modificadas mantendo o volume da célula inalterado;
- (iii) com a geometria otimizada, obtêm-se a densidade de carga através dos cálculos *scf*;

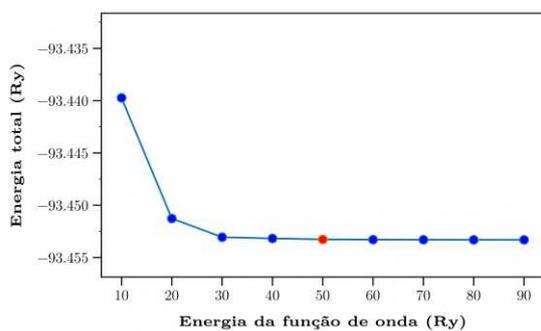
- (iv) obtida a densidade da cargas, é possível construir o hamiltoniano K-S mais uma vez e diagonalizá-lo para obter autovalores ao longo do caminho \mathbf{K} atribuído no espaço recíproco ou calcular a densidade de estados em uma malha de pontos \mathbf{k} uniforme, sem passar pelo processo autoconsistente, que é o calculo *nscf*;
- (v) partindo do cálculo *nscf* utilizando algoritimos de processamento dos dados, pode-se construir os gráficos de densidade de estados e estrutura de bandas dos autovalores de energia dos autoestados K-S.

5.7.3 BULK DE SILÍCIO

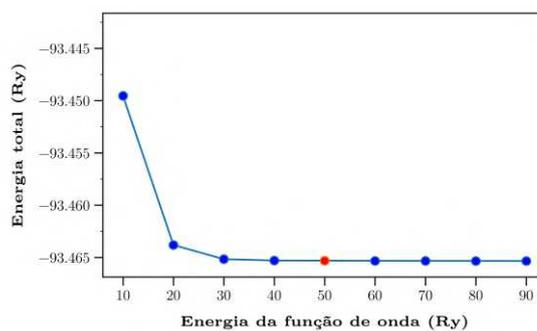
Baseado na metodologia descrita na seção anterior, partimos para a investigação do *bulk* de silício. Para isso utilizamos a célula primitiva que consiste em uma rede cúbica de face centrada, com a base contendo dois átomos. Um dos átomos está disposto no vértice do cubo na posição $(0, 0, 0)$, enquanto o segundo átomo de silício é colocado no centro do cubo na posição $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. Essas coordenadas representam as frações em relação ao comprimento de rede, cujo valor experimental é da ordem de $A = 5.430941 \text{ \AA}$ [88]. Cada átomo de silício está ligado covalentemente a três átomos vizinhos. Quanto aos pseudopotenciais, utilizamos os disponíveis na biblioteca do Quantum Espresso [72, 73], uma vez que já foram testados em outros sistemas, garantindo credibilidade para o nosso estudo. Escolhemos pseudopotenciais do tipo PAW (*Projector Augmented Wave*) e USPP (*UltraSoft Pseudopotentials*), nas aproximações LDA (*Local Density Approximation*) e GGA (*Generalized Gradient Approximation*), sem (*scalar*) e com (*full*) a inclusão do termo de acoplamento spin-órbita (*Spin-orbit Coupling-SoC*).

Para encontrar o valor mínimo da energia da função de ondas planas, $E_{cut}(wfc)$, e o número de pontos k 's executamos cálculos *single point*. Inicialmente fixamos número de pontos k 's em valores altos ($60 \times 60 \times 60$) e variamos o valor da energia de corte da função de ondas planas de $10 Ry$ em $10 Ry$ até o valor de $90 Ry$. Com os resultados encontrados, onde analisou-se a energia total em função da variação da energia da função de onda, escolheu-se o valor de $50 Ry$. Tal valor foi definido baseado no fato que o valor da energia total atinge um padrão constante a partir deste ponto com uma flutuação de energia relativamente pequena (Figura 23).

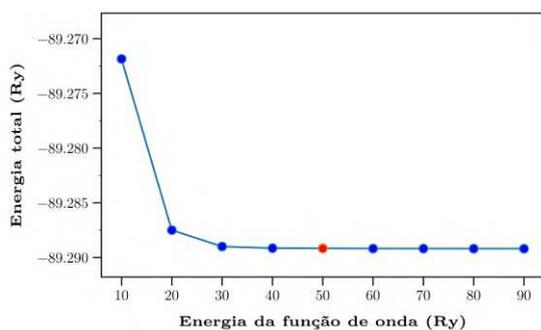
Encontrado o valor mínimo para a função de onda, o segundo procedimento consistiu em variar o número de pontos k 's entre 1 a 14, 28, 42, 56 e 60. Definimos o número mínimo de 12 pontos (Figura 24). Tal valor foi definido baseado no fato que o valor da energia total atinge um padrão constante a partir deste ponto. Outro fator é que o valor da energia total em ambas as análises são similares.



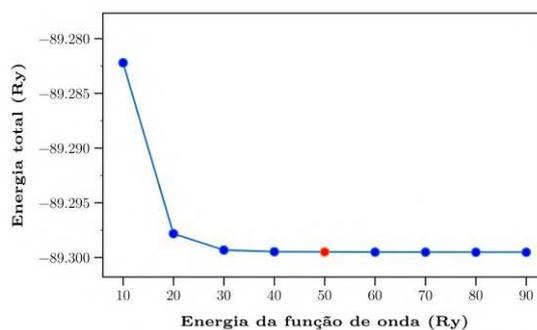
(a)



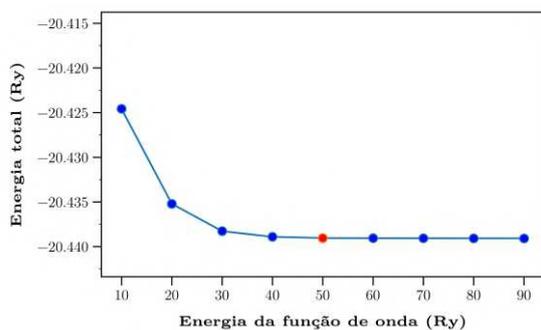
(b)



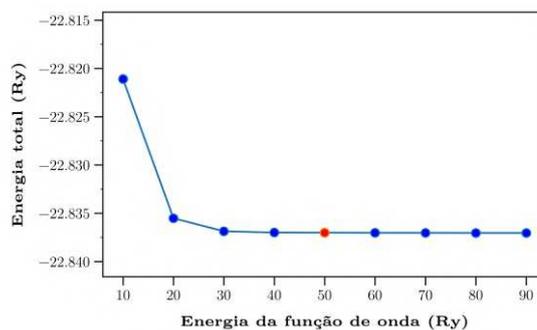
(c)



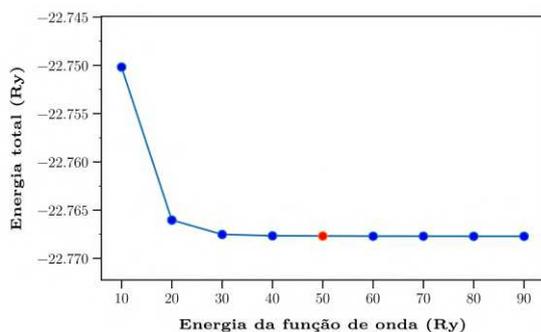
(d)



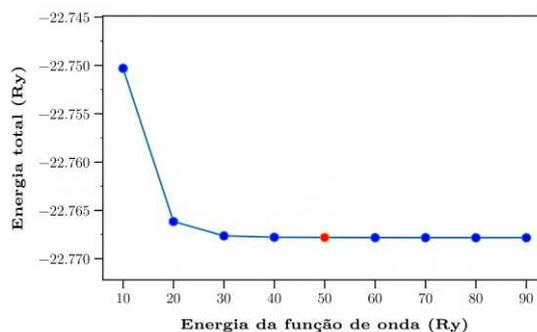
(e)



(f)

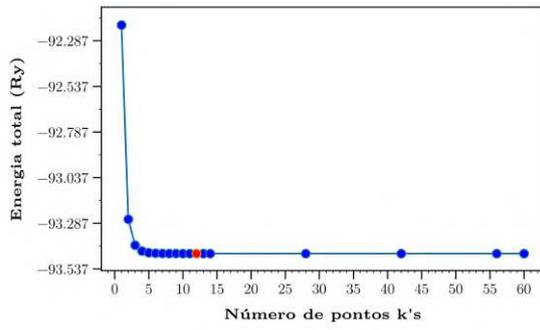


(g)

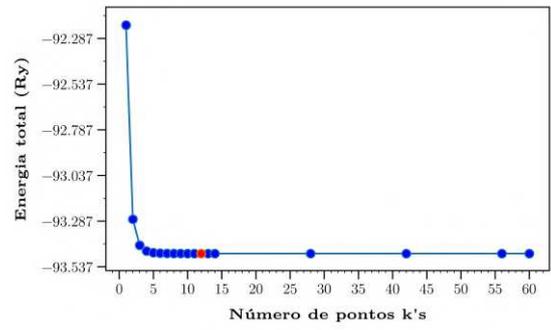


(h)

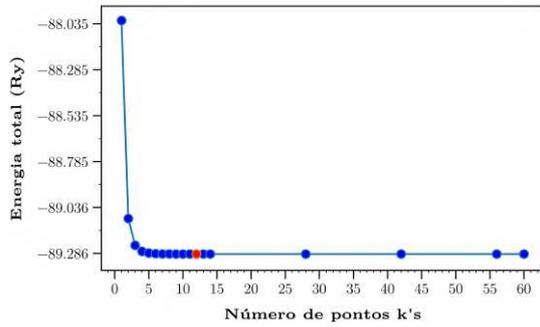
Figura 23 – Gráficos da energia total em função da energia da função de onda. Em (a) PAW/GGA-scalar, (b) PAW/GGA-full, (c) PAW/LDA-scalar, (d) PAW/LDA-full, (e) USPP/GGA-scalar, (f) USPP/GGA-full, (g) USPP/LDA-scalar e (h) USPP/LDA-full. O ponto em vermelho em destaque, indica o valor para o qual a diferença nas variações da energia total se tornaram desprezíveis.



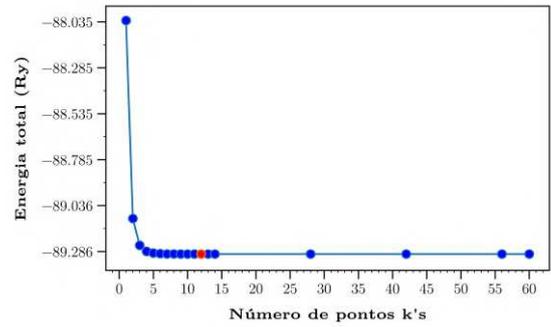
(a)



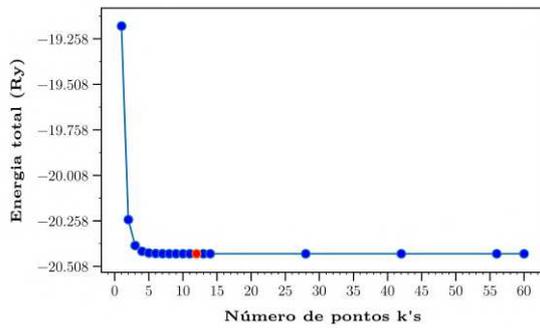
(b)



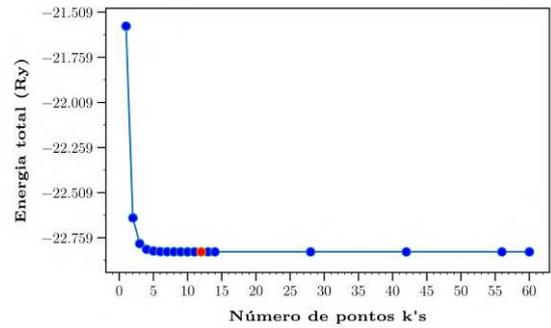
(c)



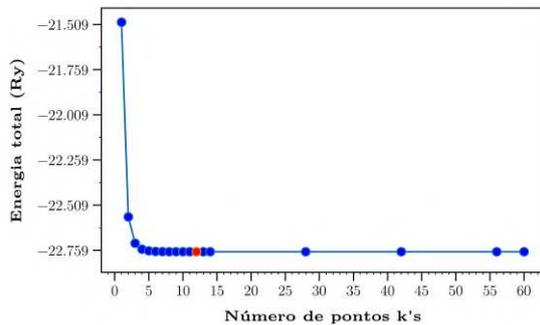
(d)



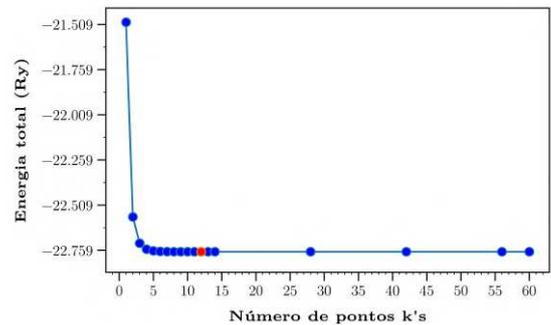
(e)



(f)



(g)



(h)

Figura 24 – Gráficos da energia total em função do número de pontos k 's. Em (a) PAW/GGA-scalar, (b) PAW/GGA-full, (c) PAW/LDA-scalar, (d) PAW/LDA-full, (e) USPP/GGA-scalar, (f) USPP/GGA-full, (g) USPP/LDA-scalar e (h) USPP/LDA-full. O ponto em vermelho em destaque, indica o valor para o qual a diferença nas variações da energia total se tornaram desprezíveis.

OTIMIZAÇÃO DE GEOMETRIA E PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

Com base nos valores encontrados para os parâmetros de cálculo, $E_{cut}(wfc) = 50Ry$, e $12 \times 12 \times 12$ pontos k 's, partimos para a investigação da geometria da célula convencional de silício para cada pseudopotencial citado anteriormente. A célula convencional do *bulk* de Si consiste em uma rede cúbica de face centrada, composta por oito átomos de Si. Os átomos de silício nos vértices do cubo são conhecidos como átomos de canto e estão localizados nas coordenadas $(0, 0, 0)$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ e $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$. Os átomos de silício no centro de cada face do cubo são chamados de átomos de face e estão localizados nas coordenadas $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ e $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$. Um dos átomos está disposto no vértice do cubo na posição $(0, 0, 0)$, enquanto o segundo átomo de silício é colocado no centro do cubo na posição $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. Essas coordenadas representam as frações em relação ao comprimento de rede, cujo valor experimental é da ordem de $A = 5.430941 \text{ \AA}$ [88]. Cada átomo de silício está ligado covalentemente a quatro átomos vizinhos.

A geometria foi otimizada variando-se as posições atômicas, os parâmetros de rede e os ângulos. A relaxação atômica foi realizada até que as forças interatômicas fossem menores ou igual a $0,00003 \text{ eV\AA}^{-1}$. Baseado nos resultados, observou-se que as posições atômicas se mantiveram praticamente inalteradas, com variações menores que $0,0002\%$ em relação a geometria inicial com todos os pseudopotenciais testados. Indicando assim, que o programa é consistente em realizar otimizações geométricas. Na Tabela 1, encontra-se o comprimento de ligação Si-Si e o valor da constante de rede calculado. Nota-se que os pseudopotenciais na aproximação GGA tanto com e sem o termo de acoplamento spin-órbita apresentam os melhores resultados quando comparados aos dados experimentais [89, 88]. Uma possível explicação para esse resultado, pode estar associada ao fato que a aproximação LDA favorecem densidades eletrônicas mais homogêneas que do realmente são, como consequência comprimentos de ligação tendem a serem subestimados. Como a aproximação GGA, leva em conta o gradiente da densidade eletrônica em relação à posição

Tabela 1 – Comprimento de ligação entre os átomos de Si e constante de rede para cada pseudopotencial.

SoC	Pseudopotencial	Comprimento de ligação Si-Si (Å)	Constante de rede (Å)	Comprimento de ligação exp. Si-Si (Å)	Constante de rede exp. (Å)
Scalar	PAW/GGA	2,368	5,469		
	PAW/LDA	2,338	5,399		
	USPP/GGA	2,368	5,468		
	USPP/LDA	2,338	5,398		
Full	PAW/GGA	2,367	5,466	2,358 [89]	5,43094 [88]
	PAW/LDA	2,338	5,399		
	USPP/GGA	2,367	5,467		
	USPP/LDA	2,338	5,399		

Tabela 2 – Energia de coesão para o átomo de Si para cada pseudopotencial

SoC	Pseudopotencial	Energia total S_{i_1} (eV)	Energia total S_{i_8} (eV)	Energia de coesão (eV)	Energia de coesão exp. (eV)
Scalar	PAW/GGA	-631,155	-5085,996	-4,60	-4,63
	PAW/LDA	-602,092	4859,367	-5,33	
	USPP/GGA	-134,461	-1112,361	-4,58	
	USPP/LDA	-149,558	-1239,092	-5,33	
Full	PAW/GGA	-631,231	-5086,648	-4,60	
	PAW/LDA	-602,162	-4859,929	-5,33	
	USPP/GGA	-150,763	-1242,869	-4,60	
	USPP/LDA	-149,561	-1239,098	-5,33	

e inclui correções adicionais para a energia de troca-correlação em comparação com a LDA, existe uma melhor descrição das interações eletrônicas e, conseqüentemente, ângulos e comprimentos de ligação são mais precisos.

A fim de verificar a estabilidade e as propriedades mecânicas da estrutura do *bulk* de Si, calculou-se o *bulk modulus* e a energia de coesão utilizando as equações 5.126 e 5.127 respectivamente. Na Tabela 2, encontra-se os dados de energia total para célula unitária, a energia total de um único átomo de Si e a energia de coesão calculado para cada pseudopotencial. Observa-se que os pseudopotenciais com os funcionais de troca e correlação na aproximação LDA destoam razoavelmente do valor experimental [90], enquanto os pseudopotenciais na aproximação GGA apresentam valores similares ao dado experimental. Uma possível explicação para esse resultado, pode estar creditada novamente ao fato que a aproximação LDA favorecem densidades eletrônicas mais homogêneas que do realmente são, como consequência, a energia de coesão em sólidos são superestimadas.

Para encontrar o parâmetro de célula mais estável, devemos encontrar o ponto mais estável em relação a energia. Em geral, em DFT, o procedimento pode ser feito executando o cálculo *SCF* repetidamente, alterando os parâmetros da célula e as posições atômicas para encontrar a energia mais estável. A partir desse procedimento pode ser

Tabela 3 – *Bulk modulus* para cada pseudopotencial

SoC	Pseudopotencial	<i>Bulk modulus</i> calculado (GPa)	<i>Bulk modulus</i> experimental (GPa)
Scalar	PAW/GGA	87,8	98,8
	PAW/LDA	95,8	
	USPP/GGA	87,4	
	USPP/LDA	95,3	
Full	PAW/GGA	85,9	
	PAW/LDA	95,8	
	USPP/GGA	87,5	
	USPP/LDA	95,3	

obtido o *bulk modulus*. O *bulk modulus* pode ser obtido ajustando os dados seguindo a fórmula de Birch ou a equação de estado de Murnaghan [83]. Para a execução dos cálculos, utilizamos a geometria convergida de cada pseudopotencial, e variamos o parâmetro de rede $\pm 0,5\text{\AA}$ a partir do valor obtido no cálculo de otimização de geometria com o passo de $0,01\text{\AA}$. Lembrando que a equação de estado de Murnaghan é válida para uma variação de até 10% das constantes de rede. Coletamos os dados de energia total e a constante de rede associado, em seguida foram plotados gráficos (Figura 25). Os dados obtidos foram dispostos na Tabela 3.

Ao analisar a Tabela 3, nota-se que os pseudopotenciais na aproximação LDA, apresentam valores próximos ao valor reportado experimentalmente, a justificava para esse resultado está associado novamente a forma como o aproximação LDA lida com a descrição da densidade eletrônica, reportado nos parágrafos anteriores.

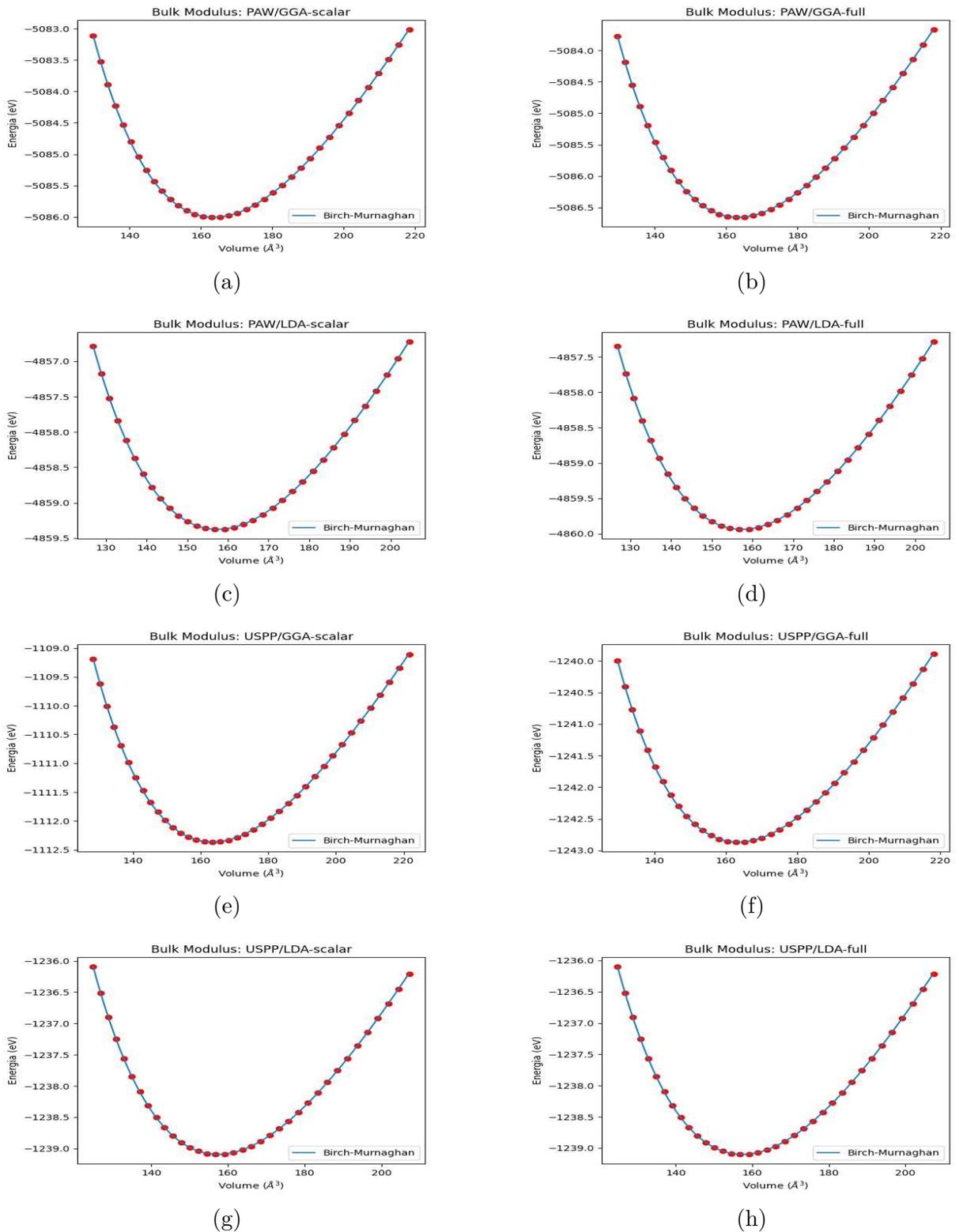


Figura 25 – Gráficos da energia total em função do volume da célula unitária. Ajuste dos parâmetros dados pela equação de Birch-Murnaghan para obtenção do *bulk modulus*. Em (a) PAW/GGA-scalar, (b) PAW/GGA-full, (c) PAW/LDA-scalar, (d) PAW/LDA-full, (e) USPP/GGA-scalar, (f) USPP/GGA-full, (g) USPP/LDA-scalar e (h) USPP/LDA-full.

PROPRIEDADES ELETRÔNICAS

Como é conhecido o silício (Si), no seu estado mais fundamental, sob pressão e temperatura iguais a zero, cristaliza-se na estrutura *fcc*, numa rede do tipo diamante. A primeira zona de Brillouin de uma rede *fcc* é um octaedro, como representado na Figura 26, em que estão representados os pontos e linhas de mais alta simetria [87].

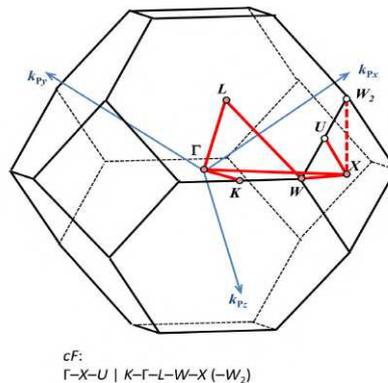


Figura 26 – Pontos especiais na primeira zona de Brillouin e o caminho de banda recomendado para rede *fcc*. Círculos vermelhos representam os pontos de mais alta simetria. As linhas em negrito indicam segmentos do caminho de banda recomendado, que é Γ -X-U|K- Γ -L-W-X- (W_2) . Retirado de [87]

Experimentalmente, o Si é uma material que possui caráter semicondutor de *bandgap* indireto de cerca 1.17 eV a 4.2 K [91]. Em que o topo da banda de valência (VBM - Valence Band Maximum) está sobre o ponto Γ e o fundo da banda de condução (CBM - Conduction Band Minimum) está entre o ponto Γ -X.

Em nossos cálculos, utilizamos a célula convencional contendo 8 átomos de Si, cuja rede é uma cubica simples (*sc*) e na primeira zona de Brillouin, também é representado por um cubo (Figura 27).

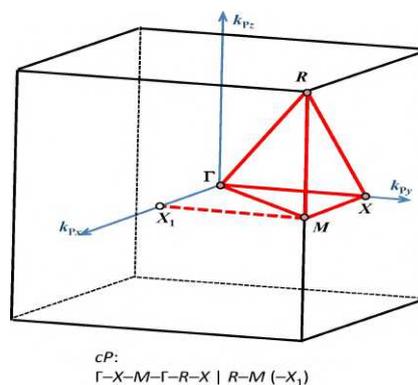


Figura 27 – Pontos especiais na primeira zona de Brillouin e o caminho de banda recomendado para rede *sc*. Círculos vermelhos representam os pontos de mais alta simetria. As linhas em negrito indicam segmentos do caminho de banda recomendado, que é Γ -X-M- Γ -R-X- X_1 . Retirado de [87]

Na Figura 28, apresentamos nossos resultados obtidos para o cálculo da estrutura de bandas e da densidade de estados do *bulk* de Si para cada um dos pseudopotenciais e seus respectivos funcionais. Afim de compararmos nossos resultados obtidos para o *bandgap* do bulk de Si com os dados disponíveis na literatura, apresentamos na Tabela 4 os valores encontrados.

Tabela 4 – Bandgap do bulk de Si associado a cada pseudopotencial.

SoC	Pseudopotencial	Bandgap (eV)	Bandgap exp. (eV)
Scalar	PAW/GGA	0,61	1,17
	PAW/LDA	0,44	
	USPP/GGA	0,61	
	USPP/LDA	0,44	
Full	PAW/GGA	0,59	
	PAW/LDA	0,42	
	USPP/GGA	0,61	
	USPP/LDA	0,45	

Ao analisar os valores encontrados para o *bandgap* em cada um dos pseudopotenciais utilizados, nota-se que os valores estão subestimados em mais de 50% o valor do *bandgap* experimental. No entanto, é amplamente conhecido que o *bandgap* calculado via DFT (tanto na aproximação LDA quanto na GGA) é cerca da metade do valor do *bandgap* experimental, apresentando valores típicos em torno de 0.5 eV [92]. Dessa forma, nossos resultados estão em concordância com os valores teóricos reportados na literatura, quando levamos em conta as limitações do método DFT, em ambas as aproximações.

Com base nos resultados encontrados para comprimento de ligação, energia de coesão, *bulk modulus* e *bandgap*, optamos em adotar o pseudopotencial USPP na aproximação GGA sem o termo relativístico (USPP/GGA-scalar). Como será introduzido a presença de outros elementos químicos na estrutura do *bulk* de Si, adotaremos o mesmo pseudopotencial com a mesma aproximação.

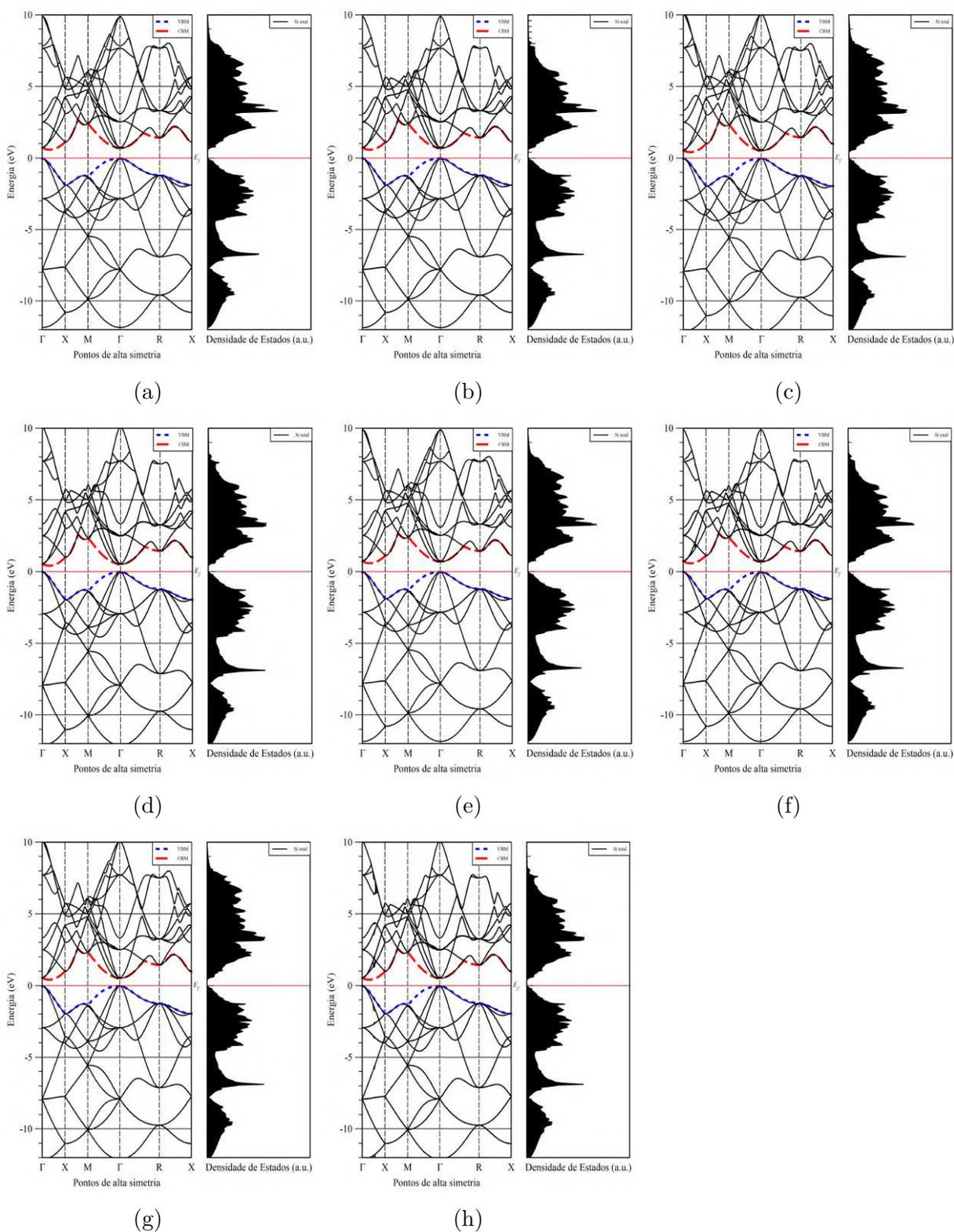


Figura 28 – Gráficos da estrutura de bandas e densidade de estados (DoS). Em (a) PAW/GGA-scalar, (b) PAW/GGA-full, (c) PAW/LDA-scalar, (d) PAW/LDA-full, (e) USPP/GGA-scalar, (f) USPP/GGA-full, (g) USPP/LDA-scalar e (h) USPP/LDA-full. A linha pontilhada (azul) indica o máximo da banda de valência (VBM), enquanto a linha tracejada (vermelho) indica o mínimo da banda de condução (CBM). Todos os gráficos foram normalizados ao nível de Fermi, E_f .

6 RESULTADOS

Dentre as estratégias utilizadas atualmente para modificar as propriedades mecânicas, ópticas, térmicas e eletrônicas dos materiais, a dopagem se tornou o método mais comum e viável para alcançar tais efeitos, em especial nos semicondutores [93].

A dopagem ou a inclusão de impurezas¹ nos semicondutores permite alterar principalmente suas propriedades eletrônicas, viabilizando variar a faixa de condutividade desde isolante, passando pela semicondutora até o caráter semi-metálico do espectro de condutividade. Comumente, as impurezas incorporadas em uma rede semicondutora ocupam predominantemente sítios substitucionais. Assim como, a parte eletrônica é afetada pela presença de impurezas, a parte estrutural também é afetada. A geometria da estrutura cristalina do semicondutor pode sofrer modificações locais ou globais dependendo da interação dos elétrons de valência da impureza e o hospedeiro, a força de ligação entre o átomo da impureza e a rede hospedeira e o tamanho da impureza (efeitos de deformação). É possível que a presença da impureza favoreça ou não geometrias mais estáveis. Como é conhecido, as propriedades eletrônicas estão ligadas diretamente com a geometria do material.

Uma propriedade fundamental dos semicondutores está associada a suas bandas de energia. No estado puro (intrínseco), eles devem possuir uma banda de valência completamente preenchida e uma banda de condução vazia. Os estados da banda de valência são formados a partir de estados atômicos de simetria do orbital p , enquanto os estados de banda de condução derivam de estados atômicos de simetria do orbital s . Se uma impureza com elétrons em excesso (*tipo n*) é ionizada em um semicondutor puro, o estado contínuo vazio de mais baixa energia é um estado da banda de condução. No processo de excitação eletrônica, tais impurezas podem doar seus elétrons para a banda de condução e, portanto, são chamadas de doadoras. Considerando uma impureza com deficit de elétrons (*tipo p*), em um semicondutor puro, o estado de *gap* de tal impureza pode ser preenchido apenas por elétrons da banda de valência. Ou seja, tais impurezas podem aceitar elétrons da banda de valência e, portanto, são chamadas de aceitadores.

Na prática, as características das impurezas são mais complexas. Além do sítio substitucional, as impurezas podem ocupar sítios intersticiais, podem formar complexos com os átomos da rede, com outras impurezas e defeitos nativos. Na parte eletrônica, podem atuar de forma compensadora ou inativa, o que afeta a sua eficiência. As concentrações de dopagem e a natureza de interação de algumas espécies de impurezas também determinam

¹ O termo ‘impurezas’, de acordo com Schubert[93], é usado para átomos estranhos não intencionais e intencionais no semicondutor, enquanto o termo ‘dopantes’ é usado exclusivamente para impurezas adicionadas deliberadamente.

as propriedades dos semicondutores dopados. Os efeitos associados a altas concentrações são melhor visualizados na estrutura de bandas de energia, em que pode ocorrer a formação de bandas associadas as impurezas, o deslocamento das bandas de condução e valência, o encolhimento do *bandgap*. Esses efeitos podem alterar drasticamente as características dos semicondutores dopados e, portanto, precisam ser levados em consideração [93].

O mais importante para os semicondutores são os átomos dos grupos III e V do sistema periódico que residem predominantemente em sítios de rede substitucional. Em especial, para o caso do silício, os átomos desses grupos são o coração e a alma da tecnologia do silício. Os átomos do grupo V têm uma carga positiva a mais para sua participação nas quatro ligações de valência. Portanto, eles formam uma carga positiva na rede. A presença da impureza é acompanhada por um elétron extra que neutraliza a carga positiva, mas que não pode fazer parte da estrutura da ligação de valência. Os estados de energia desse elétron extra são descritos por funções de onda na banda de condução e, aí, comportam-se como um elétron no espaço livre na presença de uma carga positiva. As impurezas aceitadoras do grupo III representam cargas negativas, pois seus núcleos atômicos são insuficientemente carregados para neutralizar os quatro elétrons em sua participação nas ligações de valência. Consequentemente, eles podem atrair uma carga positiva. Para descrever o comportamento desta carga positiva, foi introduzido o conceito de buracos na banda de valência [94].

Afim de verificar os efeitos nas propriedades estruturais e eletrônicas com a introdução de outros elementos químicos na estrutura do *bulk* de Si, propusemos o estudo do efeito substitucional em quatro sítios da estrutura. Sendo o sítio ‘a’ a origem do sistema $(0, 0, 0)$, o sítio ‘b’ a posição deslocada de $1/4$ da origem $a(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ e os sítios ‘c’ e ‘d’ o centro de uma das faces do cubo $a(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ e $a(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ respectivamente. A Figura 29 indica os sítios substitucionais escolhidos.

As impurezas escolhidas foram: boro (B) e alumínio (Al) referentes ao grupo III, o átomo de carbono (C) isovalente ao Si (grupo IV), e os átomos de nitrogênio (N) e fosforo (P) referentes ao grupo V e lítio (Li). Inicialmente, substituiu-se apenas um átomo de silício e em seguida, substituiu-se dois átomos de silício que corresponde a 12,5% e 25% do total de átomos do *bulk* de Si, respectivamente. Para a substituição de um único átomo, o sítio substitucional escolhido foi o ‘a’, uma vez que todas as posições substitucionais são equivalentes e possuem o mesmo número de coordenação, qualquer outro sítio escolhido não afetaria os resultados. Para a substituição de dois átomos foi obtida a seguinte combinações dos sítios: ‘a-b’ e ‘c-a’. As posições escolhidas, resultaram em pares substitucionais de primeiro e segundo vizinhos (‘a-b’ e ‘c-a’ respectivamente). Não ocorreu mistura de impurezas, assim foram obtidas estruturas X_1Si_7 e X_2Si_6 , $X = (B, Al, C, N, P)$.

Além do estudo da introdução dos elementos químicos na estrutura do *bulk* de Si citadas acima, propusemos também analisar o efeito da inserção de co-impurezas utilizando

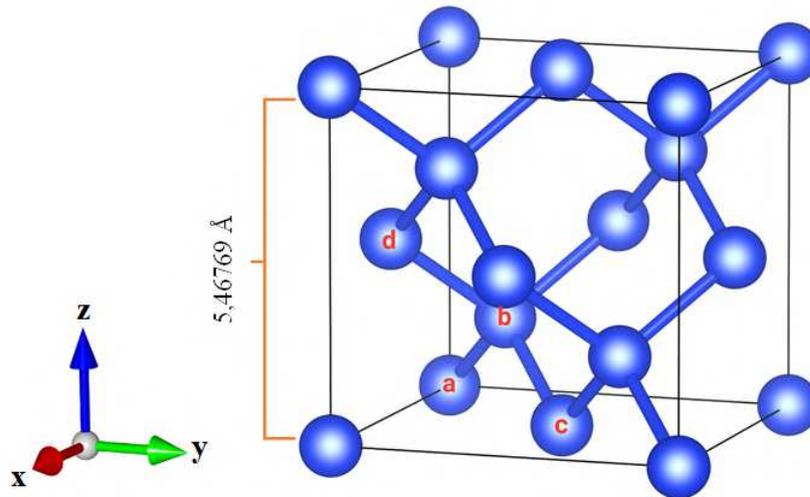


Figura 29 – Sítios substitucionais na estrutura do *bulk* de Si. O sítio ‘a’ a origem do sistema, o sítio ‘b’ a posição deslocada de 1/4 da origem e os sítios ‘c’ e ‘d’ o centro de uma das faces do cubo.

o lítio (Li). Foram introduzidos até três átomos de lítio substitucional. Para a estrutura com apenas uma impureza foram incorporados átomos de Li nos sítios ‘b’, ‘b-c’ e ‘b-c-d’. Para a estrutura com duas impurezas foram incorporados átomos de Li nos sítios: ‘b’ e ‘b-d’. Dessa forma, foram obtidas estruturas $Li_yX_zSi_{8-y-z}$, $X = (B, Al, C, N, P)$. A quantidade de átomos substitucionais foi estabelecida, de forma que metade da estrutura ainda fosse composta por Si. Realizou-se otimizações de geometria variando-se as posições atômicas, os parâmetros de rede e os ângulos. Para os cálculos utilizamos os pseudopotenciais ultramacios (*USPP*) na aproximação *GGA*, utilizando uma rede de $12 \times 12 \times 12$ pontos k na zona de Brillouin, e energia da função de ondas planas de $E_{cut} = 80 Ry$ e a relaxação atômica foi realizada até que as forças interatômicas fossem menores ou igual a $3 \cdot 10^{-5} eV \text{Å}^{-1}$.

De posse das estruturas finais foram calculados, a estrutura de bandas e a densidade de estados, energia de coesão e *bulk modulus*. Esperamos encontrar uma correlação entre a impureza e a estabilidade do composto formado e lítio, assim como o favorecimento da sua condutividade eletrônica.

6.1 IMPUREZAS SUBSTITUCIONAIS: PROPRIEDADES MECÂNICAS E ELETRÔNICAS

6.1.1 B_1Si_7 e B_2Si_6

A Figura 30 a seguir mostra a vista lateral da geometria da estrutura de silício pura e das estruturas de silício com a inserção substitucional de boro após a otimização.

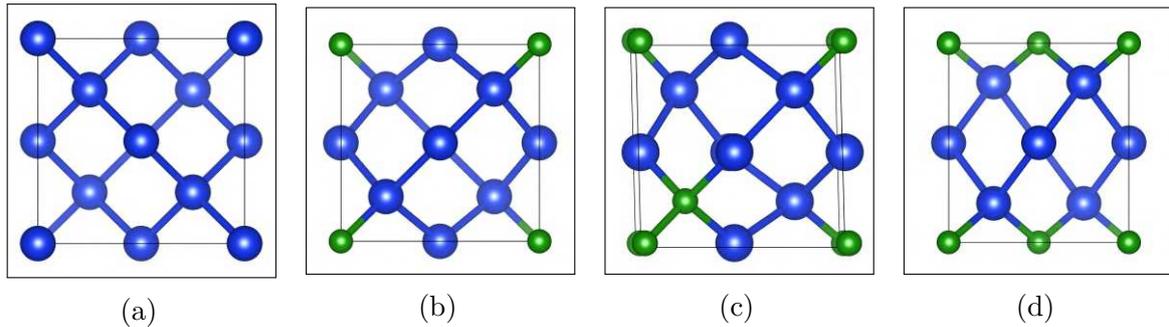


Figura 30 – Vista lateral (plano zy) das geometrias do *bulk* de Si com a presença dos átomos de B nos sítios substitucionais propostos. Em (a) temos a estrutura pura de Si, em (b) temos a presença do B substitucional na origem (sítio ‘a’), em (c) e (d) temos os átomos de B substitucionais nos sítios ‘a-b’ e ‘c-a’, respectivamente. Em azul átomos de silício e em verde átomos de boro.

Em nossa análise, a presença de um átomo de boro não é capaz de causar impactos significantes na estrutura do *bulk* de Si, com apenas uma redução na constante de rede da ordem de menos de 5%. Uma justificativa associada a esta redução pode ser creditada, ao tamanho da ligação Si-B que é cerca 13% menor que a ligação Si-Si. O fato do átomo B ter um raio iônico menor que o Si explica o relaxamento em torno do B substitucional. Em cálculos realizados por Hakala e colaboradores [95], resultados similares foram encontrados. Na presença de dois átomos de B, a estrutura do *bulk* de Si sofre modificações significativas, tendo os parâmetros de rede e ângulos alterados. A modificação da estrutura cúbica para a romboédrica e tetragonal pode estar associada a posição relativa do segundo átomo de boro. Enquanto na rede romboédrica, o segundo átomo de boro está diretamente ligado a outro boro (primeiro vizinho), na rede tetragonal isso não acontece (segundo vizinho). O relaxamento entorno do átomo B substitucional fica evidente nessas estruturas.

A Tabela 5, contém as informações das propriedades eletrônicas e estruturais após os cálculos de otimizações. A Figura 31 contém as estrutura de bandas e densidade de estados calculadas.

Quanto a estabilidade das estruturas, percebe-se que com a presença de dois átomos de boro a energia de coesão tende a ser mais negativa, indicando o favorecimento dessa configuração sobre a estrutura *bulk* de Si. Outro fato a ser observado, é o aumento na rigidez das estruturas quando se analisa o *bulk modulus*. Como existe um maior número

Tabela 5 – Propriedades estruturais e eletrônicas das estruturas de SiB.

Estruturas				
	Si_8	$B_1Si_7 - a$	$B_2Si_6 - ab$	$B_2Si_6 - ca$
Constante de rede A (Å)	5,468	5,263	5,064	4,859
Constante de rede B (Å)	5,468	5,263	5,064	4,859
Constante de rede C (Å)	5,468	5,263	5,064	5,428
α°	90,000	90,000	91,420	90,000
β°	90,000	90,000	91,420	90,000
γ°	90,000	90,000	91,420	90,000
Rede de Bravais	Cúbica	Cúbica	Romboédrica	Tetragonal
Bulk Modulus (GPa)	87,4	94,9	103,0	104,4
Energia de coesão (eV/átomo)	-4,60	-5,058	-5,536	-5,576
Comprimento de ligação Si-Si (Å)	2,368	2,357	2,386	2,383
Comprimento de ligação Si-B (Å)	-	2,070	2,036	2,020
Comprimento de ligação B-B (Å)	-	-	1,779	-
Caráter eletrônico	Semicondutor	Condutor	Condutor	Condutor

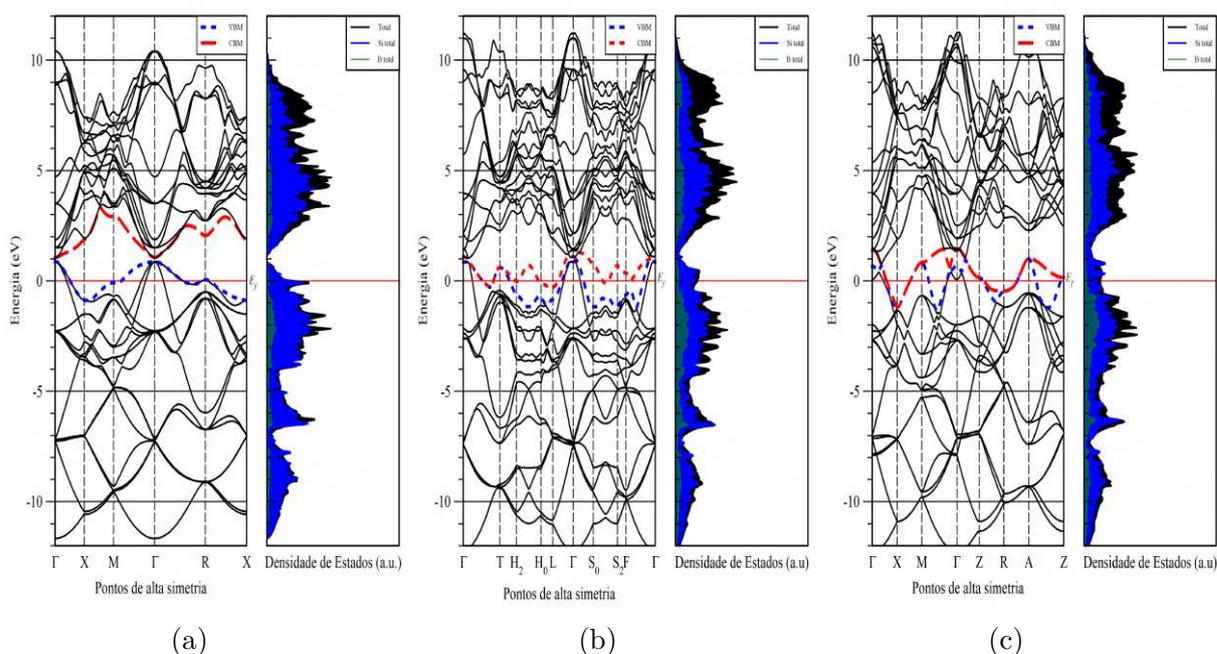


Figura 31 – Gráficos da estrutura de bandas e densidade de estados (DoS). Em (a) $Si_7B_1 - a$, (b) $Si_6B_2 - ab$ e (c) $Si_6B_2 - ca$. A linha pontilhada (azul) indica o máximo da banda de valência (VBM), enquanto a linha tracejada (vermelho) indica o mínimo da banda de condução (CBM). Todos os gráficos foram normalizados ao nível de Fermi, E_f . No gráfico de DoS encontra-se a contribuição para individual de cada átomo do sistema para a composição da distribuição de estados.

de ligações Si-B, estas por sua vez, menores que as ligações Si-Si, podem justificar esse aumento. Em um estudo realizado por Najafi e Suzuki[96], onde realizou a medição da tensão de fratura, módulo de Young e tensão intrínseca de microestruturas de silício dopado com boro em concentrações de dopagem acima de $5 \cdot 10^{19} cm^{-3}$, verificou-se que a

tensão de fratura aumentou entre cinco a seis vezes comparado com o *bulk* de silício e o módulo de Young quando medido na direção (110) sofreu um acréscimo de cerca de 20%. Devido a relação existente entre o *bulk modulus* e o módulo de Young, podemos inferir que nossos resultados mostram-se coerentes.

O caráter semicondutor do *bulk* de Si é substituído pelo caráter metálico das estruturas SiB. Devido ao fato da presença do boro (B) na estrutura de silício ocorrer predominantemente nos sítios substitucionais, como indicaram as primeiras medições da constante de rede em função da concentração de boro [97, 98], ele contribui com uma carga positiva a menos para a estrutura de ligação de valência do Si. Em analogia aos doadores, supõe-se que um buraco seja introduzido na banda de valência. Trabalhos experimentais, mostram que B acrescentam níveis de energia muito pequenos no *bandgap* do *bulk* de Si, sendo aproximadamente 0,044 eV acima da banda de valência [99]. Como consequência, isso faz com que o B seja eficientemente ionizado por energia térmica à temperatura ambiente, fornecendo carregadores livres para a condução elétrica no *bulk* de Si.

6.1.2 Al_1Si_7 e Al_2Si_6

A Figura 32 a seguir mostra a vista lateral da geometria da estrutura de silício pura e das estruturas de silício com a inserção substitucional de alumínio (Al) após a otimização.

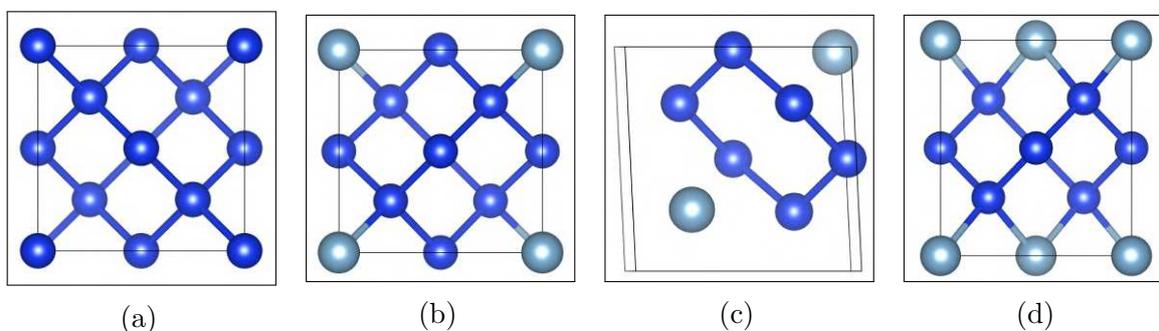


Figura 32 – Vista lateral (plano zy) das geometrias do bulk de Si com a presença dos átomos de Al nos sítios substitucionais propostos. Em (a) temos a estrutura pura de Si, em (b) temos a presença do Al substitucional na origem (sítio ‘a’), em (c) e (d) temos os átomos de Al substitucionais nos sítios ‘a-b’ e ‘c-a’, respectivamente. Em azul átomos de silício e em ciano átomos de alumínio.

A Tabela 6 a seguir, contém as informações das propriedades eletrônicas e estruturais após os cálculos de otimizações. A Figura 33 contém as estrutura de bandas e densidade de estados calculadas.

Em nossa análise, a presença de um átomo de alumínio (Al) não é capaz de causar impactos significantes na estrutura do *bulk* de Si, com apenas um ligeiro aumento na constante de rede da ordem de menos de 2%. O fato de o átomo Al ter um raio iônico maior que o Si explica essa leve expansão da constante de rede. Em cálculos realizados por Sun e colaboradores [100], em que se analisou as propriedades estruturais e eletrônicas de clusters de Si/Al foram reportados comprimentos de ligação que variavam de 2.34 a 2.57 Å. Na presença de dois átomos de Al, a estrutura do *bulk* de Si sofre modificações significativas, tendo os parâmetros de rede e ângulos alterados. A modificação da estrutura cúbica para a romboédrica e tetragonal pode estar associada a posição relativa do segundo átomo de alumínio. Enquanto na rede romboédrica, o segundo átomo de alumínio está diretamente ligado a outro alumínio (primeiro vizinho), na rede tetragonal isso não acontece (segundo vizinho). Uma outra explicação que pode estar associada a essas mudanças estruturais, é o aumento nos comprimentos de ligação. Com o aumento da quantidade e a posição relativa do segundo átomo de alumínio, nota-se que os comprimentos de ligação Si-Al aumentam, ao passo que as ligações Si-Si diminuem. Essa situação é contrária ao reportado por Sun, em que é sugerido que a ligação Al-Si se estende à medida que o número de átomos de Si aumenta, e os comprimentos das ligações Si-Si tornam-se subsequentemente mais longos com o aumento do número de átomos de Si. Além disso, nossos resultados entram concordância com os estudos realizados por Poulton [101], em que se estudou o efeito da

polarização de spin em nanoestruturas de silício com a presença de um e dois átomos de Al dopantes, e verificou-se que os comprimentos de ligação Si-Al, Si-Si e Al-Al tendem as valores encontrados neste trabalho. Um dado a se ressaltar, é que o valor encontrado para a ligação Al-Al encontra-se perto do valor reportado experimentalmente para o Al_2 , 2,70 Å [102].

Tabela 6 – Propriedades estruturais e eletrônicas das estruturas de SiAl.

	Estruturas			
	Si_8	$Al_1Si_7 - a$	$Al_2Si_6 - ab$	$Al_2Si_6 - ca$
Constante de rede A (Å)	5,468	5,531	5,592	5,345
Constante de rede B (Å)	5,468	5,531	5,592	5,345
Constante de rede C (Å)	5,468	5,531	5,592	6,075
α°	90,000	90,000	92,720	90,000
β°	90,000	90,000	92,720	90,000
γ°	90,000	90,000	92,720	90,000
Rede de Bravais	Cúbica	Cúbica	Romboédrica	Tetragonal
Bulk Modulus (GPa)	87,4	77,3	71,0	71,6
Energia de coesão (eV/átomo)	-4,60	-4,35	-4,17	-4,18
Comprimento de ligação Si-Si (Å)	2,368	2,380	2,390	2,349
Comprimento de ligação Si-Al(Å)	-	2,441	2,465	2,504
Comprimento de ligação Al-Al (Å)	-	-	2,753	-
Caráter eletrônico	Semicondutor	Condutor	Condutor	Condutor

Quanto a estabilidade das estruturas, percebe-se que com o aumento da quantidade de alumínio a energia de coesão tende a ser mais positiva, indicando o desfavorecimento dessa configuração sobre a estrutura *bulk* de Si. Outro fato a ser observado, é a diminuição na rigidez das estruturas quando se analisa a *bulk modulus*. No estudo de revisão, Amirkhanlou e Ji[103] pontifica que a rigidez das ligas Al-Si depende fortemente da quantidade de silício e sua morfologia, que são controlada pela solidificação e composição química. Como as ligações covalentes dos átomos de silício são mais fortes que as ligações metálicas do alumínio, o aumento da quantidade de Si pode formar mais ligações covalentes dos átomos de silício nas ligas Al-Si. Portanto, o silício leva a aumentos do módulo de Young nas ligas. Diante dessa argumentação, verifica-se que nossos resultados estão corretos, uma vez que o a quantidade de átomos de Si está diminuindo e o número de ligações Al-Si aumentando, o que provoca uma diminuição na rigidez do composto.

O caráter semicondutor do *bulk* de Si é substituído pelo caráter metálico das estruturas SiAl. Nota-se que a presença um único átomo de alumínio provoca um deslocamento da VBM em direção ao nível de Fermi, caracterizando o típico de um dopante do *tipo p*. A partir da análise da densidade de estados, pode-se observar que a incorporação do Al na estrutura de Si, resulta na presença de um aceitador raso no *gap*. Esse resultado também foi reportado por [104]. Impurezas rasas são definidas como impurezas que são ionizadas à temperatura ambiente. Estas podem ser aceitadoras ou doadoras, ou seja, ‘aceitar’ elétrons

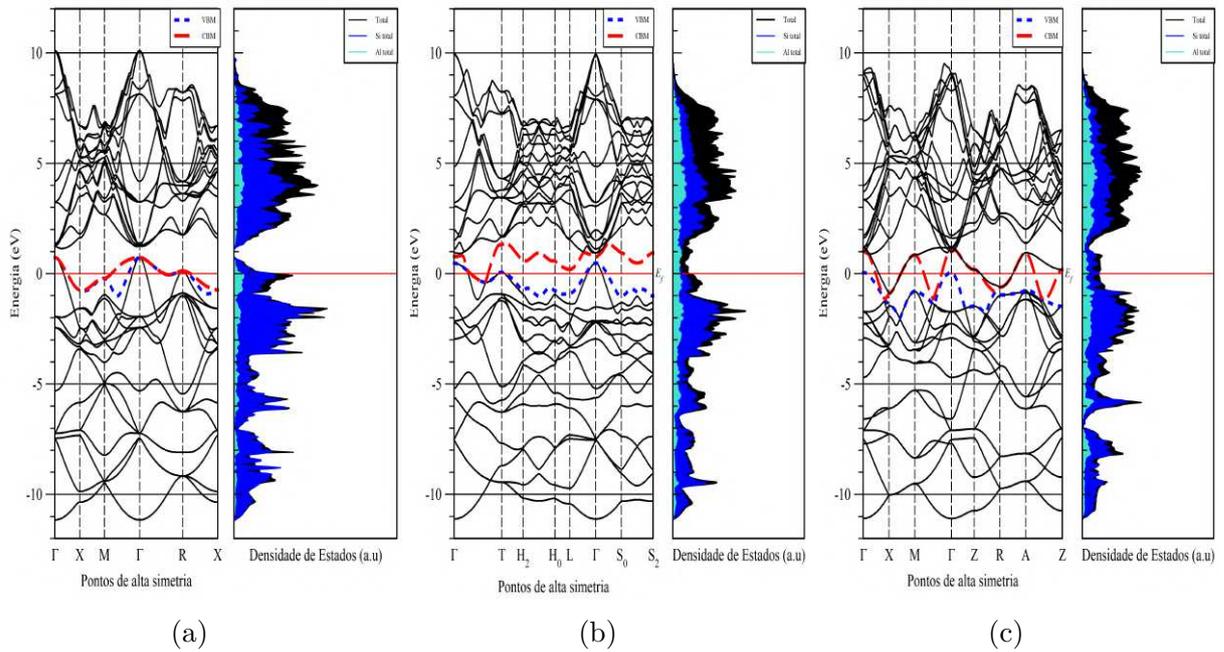


Figura 33 – Gráficos da estrutura de bandas e densidade de estados (DoS). Em (a) $Si_7Al_1 - a$, (b) $Si_6Al_2 - ab$ e (c) $Si_6Al_2 - ca$. A linha pontilhada (azul) indica o máximo da banda de valência (VBM), enquanto a linha tracejada (vermelho) indica o mínimo da banda de condução (CBM). Todos os gráficos foram normalizados ao nível de Fermi, E_f . No gráfico de DoS encontra-se a contribuição para individual de cada átomo do sistema para a composição da distribuição de estados.

da banda de valência ou ‘doar’ elétrons para a banda de condução [93]. Para a dopagem de dois átomos de Al, percebe-se pela DoS , que o alumínio contribui para estados da banda de condução, corroborando com caráter de ser uma impureza do tipo rasa.

6.1.3 C_1Si_7 e C_2Si_6

A Figura 34 a seguir mostra a vista lateral da geometria da estrutura de silício pura e das estruturas de silício com a inserção substitucional de carbono (C) após a otimização.

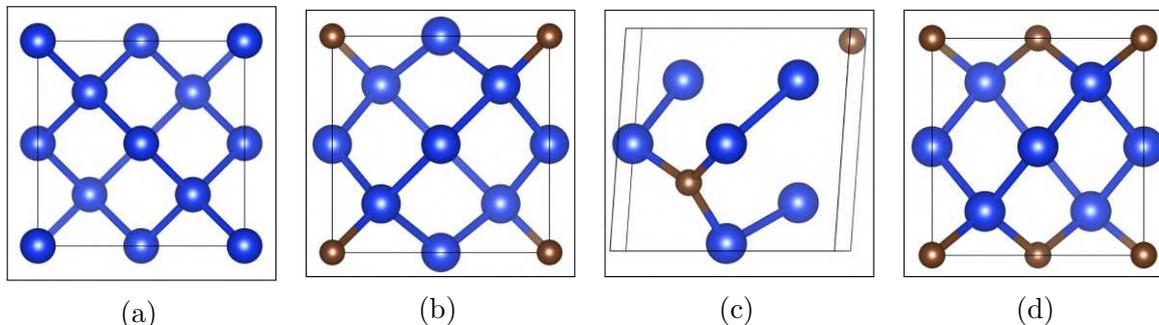


Figura 34 – Vista lateral (plano zy) das geometrias do *bulk* de Si com a presença dos átomos de C nos sítios substitucionais propostos. Em (a) temos a estrutura pura de Si, em (b) temos a presença do C substitucional na origem (sítio ‘a’), em (c) e (d) temos os átomos de C substitucionais nos sítios ‘a-b’ e ‘c-a’, respectivamente. Em azul átomos de silício e em marrom átomos de carbono.

A Tabela 7 contém as informações das propriedades eletrônicas e estruturais após os cálculos de otimizações. A Figura 35 contém as estrutura de bandas e a densidade de estados calculadas.

Em nossa análise, a presença de um átomo de carbono não é capaz de causar impactos significantes na estrutura do *bulk* de Si, com apenas uma ligeira redução da constante de rede da ordem de 5%. Na presença de dois átomos de C, a estrutura do *bulk* de Si sofre modificações significativas, tendo os parâmetros de rede e ângulos alterados. Uma das possíveis justificativas para a redução da constante de rede pode estar associada ao fato de o átomo C ter um raio iônico menor que o Si. A alteração da geometria da célula unitária pode ser creditada à posição relativa do segundo átomo de carbono, além do fator do raio iônico. Na rede romboédrica (sítio ‘a-b’), o segundo átomo de carbono está diretamente ligado a outro carbono (primeiro vizinho), o que favorece um deslocamento desses átomos na rede o que justifica a distorção. Na rede tetragonal (sítio ‘c-a’) isso não acontece (segundo vizinho), os átomos de carbono provocam a redução das constantes nos planos perpendiculares em que estão alocados. Uma outra explicação que pode estar associada a essas mudanças estruturais, é a redução nos comprimentos de ligação. Com o aumento da quantidade e a posição relativa do segundo átomo de carbono, nota-se que os comprimentos de ligação Si-C e as ligações Si-Si diminuem. Em estudos experimentais realizados por Windisch e Becker [105], mostrou-se que a presença de carbono leva a uma redução do parâmetro de rede e que as deformações da rede observadas são proporcionais à concentração de carbono e podem ser explicadas pela troca substitucional de átomos de silício e carbono. Além disso, investigações teóricas realizadas por Zhu [106] e por Jones [107] mostraram uma contração no comprimento de ligação Si-C da ordem de 0.3Å quando

se comparado as ligações Si-Si. Esses resultados entram em concordância com os resultados obtidos neste trabalho.

Tabela 7 – Propriedades estruturais e eletrônicas das estruturas de SiC.

Estruturas				
	Si_8	$C_1Si_7 - a$	$C_2Si_6 - ab$	$C_2Si_6 - ca$
Constante de rede A (Å)	5,468	5,193	5,157	4,865
Constante de rede B (Å)	5,468	5,193	5,157	4,865
Constante de rede C (Å)	5,468	5,193	5,157	5,022
α°	90,000	90,000	85,907	90,000
β°	90,000	90,000	85,907	90,000
γ°	90,000	90,000	85,90657	90,000
Rede de Bravais	Cúbica	Cúbica	Romboédrica	Tetragonal
Bulk Modulus (GPa)	87,4	102,5	109,5	125,4
Energia de coesão (eV/átomo)	-4,60	-4,97	-5,41	-5,45
Comprimento de ligação Si-Si (Å)	2,368	2,335	2,440	2,280
Comprimento de ligação Si-C(Å)	-	2,020	1,836	1,997
Comprimento de ligação C-C (Å)	-	-	-	-
Caráter eletrônico	Semicondutor	Condutor	Condutor	Condutor

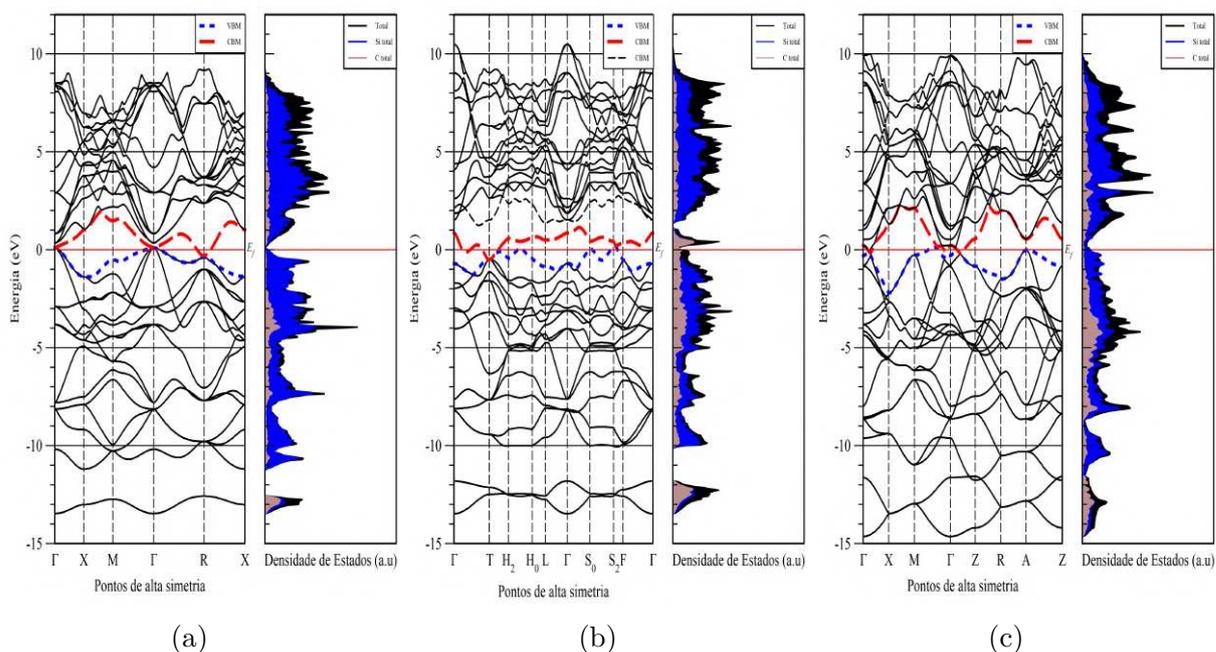


Figura 35 – Gráficos da estrutura de bandas e densidade de estados (DoS). Em (a) $Si_7C_1 - a$, (b) $Si_6C_2 - ab$ e (c) $Si_6C_2 - ca$. A linha pontilhada (azul) indica o máximo da banda de valência (VBM), enquanto a linha tracejada (vermelho) indica o mínimo da banda de condução (CBM). Todos os gráficos foram normalizados ao nível de Fermi, E_f . No gráfico de DoS encontra-se a contribuição para individual de cada átomo do sistema para a composição da distribuição de estados.

Quanto a estabilidade das estruturas, percebe-se que com o aumento da quantidade de carbono a energia de coesão tende a ser mais negativa, indicando o favorecimento dessa

configuração sobre a estrutura *bulk* de Si. Outro fato a ser observado, é o aumento na rigidez das estruturas quando se analisa o *bulk modulus*. Como existe um maior número de ligações Si-C, estas por sua vez, menores que as ligações Si-Si, podem justificar o aumento da rigidez mecânica do silício. Em estudo realizado por Guifo et al.[108] verificou que as constantes elásticas aumentam significativamente com a carbonização do silício. A justificativa atribuída pelos autores está associada a queda linear do parâmetro de rede implica um fortalecimento das ligações interatômicas causadas pelas atrações de Coulomb, levando a uma maior resistência à deformação. No entanto, a quantidade de carbono pode afetar a rigidez do composto Si-C como reportado por [108, 109, 110]. Em suas análises Yaşar e Haber[110] sugeriram que existe uma relação entre a densidade e o módulo elástico do composto Si-C dependendo da concertação de carbono, e atribuíram a dois fatores a causa para ou aumento ou não da rigidez da estrutura. Primeiro, o carbono tem menor valor de módulo de elasticidade, então o excesso de carbono afeta a cerâmica de SiC e reduz o módulo de elasticidade do SiC. Segundo a adição de carbono de 0,5 a 1,5% em peso de C ajudou a reduzir a porosidade e o SiC atingiu o alto módulo de elasticidade, no entanto, a adição de mais de 1,5% causou porosidade. Devido à estrutura porosa, o módulo de elasticidade diminuiu. Dessa forma ficou claro que a concentração de carbono deve ser ajustada para obter-se melhores propriedades mecânicas.

O caráter semicondutor do *bulk* de Si é substituído pelo caráter metálico das estruturas SiC. Em um sítio substitucional, espera-se que o carbono isovalente seja eletricamente neutro, ou seja, não é capaz de modificar as propriedades eletrônicas. No entanto, em nossos resultados observa-se o contrário, ocorrendo o fechamento do *gap* eletrônico. Investigações teóricas indicaram que o carbono substitucional atua altamente como um aceitador antiligante ao redor da borda da banda de condução. Este estado também foi sugerido como responsável pela redução do *bandgap* em pequenas concentrações de carbono encontradas em simulações *ab-initio* [99] em vez do aumento esperado intuitivamente dos altos *bandgap* do SiC e do diamante. Analisando os dados deste estudo, verifica-se que a presença do carbono na estrutura varia de 12,5% a 25% podendo ser consideradas concentrações muito altas de impurezas, sendo assim nossos resultados para o *bulk* indicam o contrário do esperado e do reportado na literatura.

6.1.4 N_1Si_7 e N_2Si_6

A Figura 36 a seguir mostra a vista lateral da geometria da estrutura de silício pura e das estruturas de silício com a inserção substitucional de nitrogênio após a otimização.

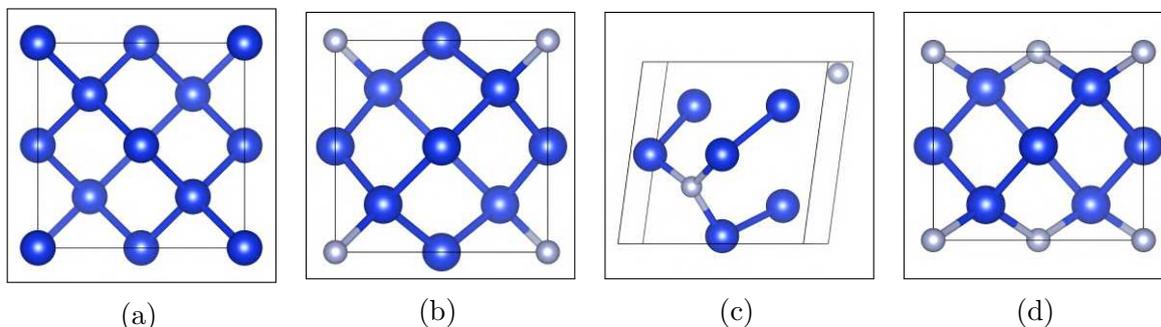


Figura 36 – Vista lateral das geometrias do bulk de Si com a presença do átomos de N nos sítios substitucionais propostos. Em (a) temos a estrutura pura de Si, em (b) temos a presença do N substitucional na origem, em (c) e (d) temos os átomos de B substitucionais nos sítios ab e ca, respectivamente. Em azul átomos de silício e em lilás átomos de nitrogênio.

A Tabela 8 a seguir, contém as informações das propriedades eletrônicas e estruturais após os cálculos de otimizações. A Figura 37 contém as estrutura de bandas e a densidade de estados calculadas.

Em nossa análise, a presença de um átomo de nitrogênio (N) não é capaz de causar impactos significantes na estrutura do *bulk* de Si, com apenas uma leve diminuição na constante de rede da ordem de 5%. No entanto, na presença de dois átomos de N, a estrutura do *bulk* de Si sofre modificações significativas, tendo os parâmetros de rede e ângulos alterados. A justificativa para a contração da constante de rede pode ser atribuída a diferença entre o raio iônico do N e Si, sendo o do nitrogênio menor, o que influencia no comprimento de ligação entre esses elementos químicos. Quanto a mudança da estrutura cúbica do *bulk* de Si para a romboédrica e tetragonal na presença das impurezas pode estar associada a disposição do par de nitrogênio na estrutura. Nos sítios ‘a-b’, os átomos de N estão diretamente ligados, sendo primeiros vizinhos, o que favorece a formação da molécula gasosa N_2 , podendo ser assim a justificativa da deformação estrutural. Nos sítios ‘c-a’ os átomos de N estão dispostos como segundos vizinhos, o que favorece a redução e o deslocamento dos parâmetros de rede na região com maior influência dos átomos de N. Evidencia-se assim que a posição relativa do segundo átomo de nitrogênio, está atrelada as mudanças estruturais.

Quanto a estabilidade das estruturas, percebe-se que a presença do par de nitrogênio e sua disposição a energia de coesão tende a ser mais negativa, indicando o favorecimento dessa configuração sobre a estrutura *bulk* de Si. Outro fato a ser observado, é o aumento na rigidez das estruturas quando se analisa o *bulk modulus*. Como existe um maior número

Tabela 8 – Propriedades estruturais e eletrônicas das estruturas de SiN.

Estruturas				
	Si_8	N_1Si_7	N_2Si_6	N_2Si_6
Constante de rede A (Å)	5,468	5,187	5,144	5,077
Constante de rede B (Å)	5,468	5,187	5,144	5,077
Constante de rede C (Å)	5,468	5,187	5,144	4,595
α°	90,000	90,000	82,307	90,000
β°	90,000	90,000	82,307	90,000
γ°	90,000	90,000	82,307	90,000
Rede de Bravais	Cúbica	Cúbica	Romboédrica	Tetragonal
Bulk Modulus (GPa)	87,4	97,1	116,1	114,4
Energia de coesão (eV/átomo)	-4,60	-4,50	-4,93	-4,53
Comprimento de ligação Si-Si (Å)	2,368	2,331	2,387	2,229
Comprimento de ligação Si-N (Å)	-	2,022	1,776	1,991
Comprimento de ligação N-N (Å)	-	-	3,778	-
Caráter eletrônico	Semicondutor	Condutor	Condutor	Condutor

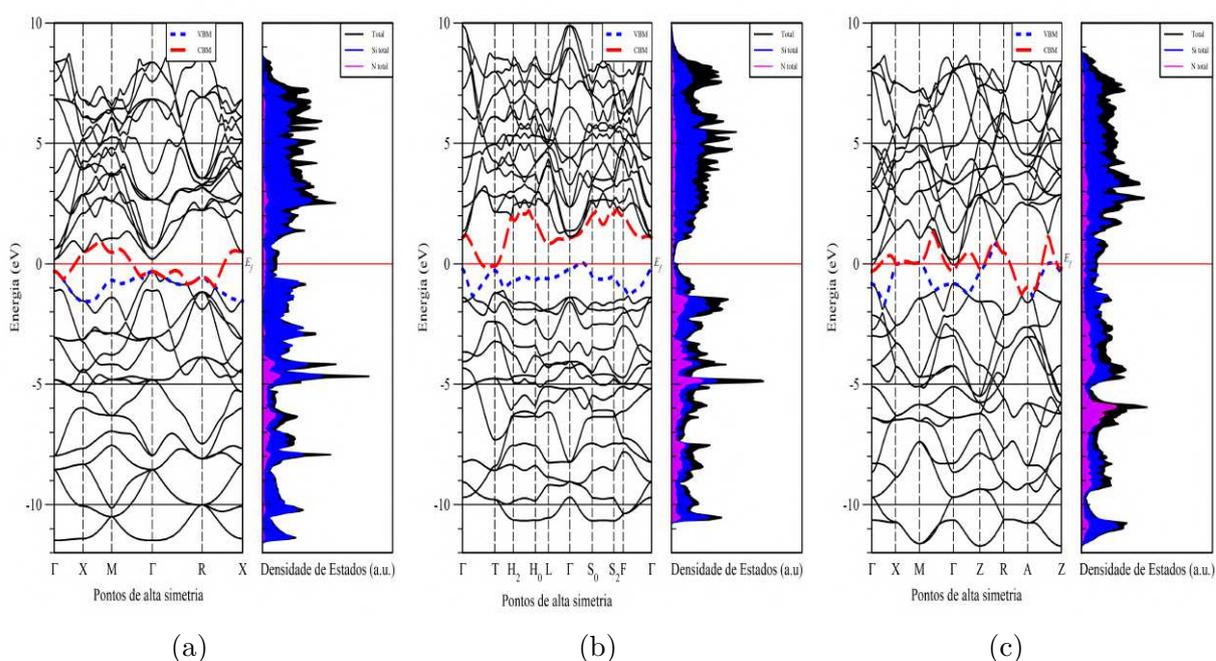


Figura 37 – Gráficos da estrutura de bandas e densidade de estados (DoS). Em (a) $Si_7N_1 - a$, (b) $Si_6N_2 - ab$ e (c) $Si_6N_2 - ca$. A linha pontilhada (azul) indica o máximo da banda de valência (VBM), enquanto a linha tracejada (vermelho) indica o mínimo da banda de condução (CBM). Todos os gráficos foram normalizados ao nível de Fermi, E_f . No gráfico de DoS encontra-se a contribuição para individual de cada átomo do sistema para a composição da destruição de estados.

de ligações Si-N, estas por sua vez, menores que as ligações Si-Si, podem justificar esse enrijecimento. Baseado nas conclusões reportadas pela literatura [111, 112, 113, 114] a presença de nitrogênio nos cristais de silício melhora suas propriedades mecânicas tendo sua resistência e dureza aumentadas, dessa forma nossos resultados para o *bulk modulus*

entra em concordância com os dados disponíveis.

O caráter semicondutor do *bulk* de Si é substituído pelo caráter metálico das estruturas SiN. Pela análise da densidade de estados observa-se que a presença de um único átomo nitrogênio atua como doador raso de estados na região de condução. A presença do par de N intensifica o número de estados na região de valência, abaixo do nível de Fermi, no entanto não é capaz de contribuir para o aumento de estados na região de condução, corroborando para o indicativo de que o nitrogênio atua com um doador raso. Como indicado no trabalho realizado por Mitchell et al.[115], onde se analisou a influência da implantação de nitrogênio em função concentração em amostras de silício, verificou-se que para doses 3×10^{13} a $5 \times 10^{14} \text{ Ncm}^{-2}$ uma pequena fração ($\sim 1\%$) do nitrogênio atua como doador e atribui esse comportamento elétrico a um pequena fração do nitrogênio estar em sítios substitucionais,

6.1.5 P_1Si_7 e P_2Si_6

A Figura 38 a seguir mostra a vista lateral (plano zx) da geometria da estrutura de silício pura e das estruturas de silício com a inserção substitucional de fósforo após a otimização.

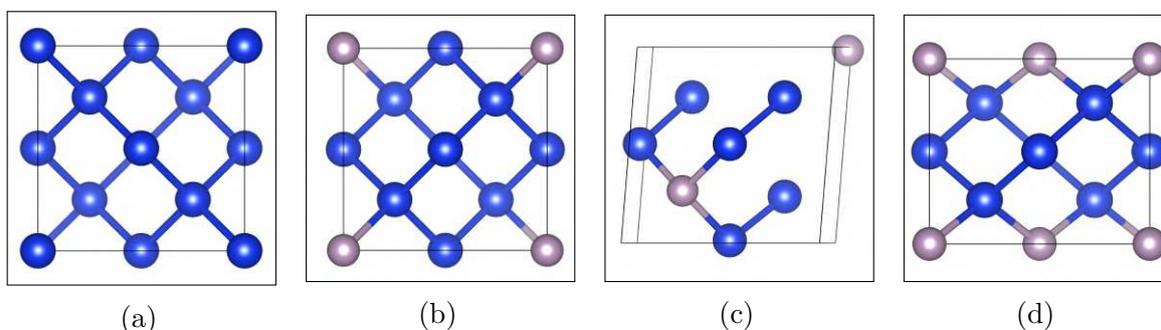


Figura 38 – Vista lateral das geometrias do bulk de Si com a presença do átomos de P nos sítios substitucionais propostos. Em (a) temos a estrutura pura de Si, em (b) temos a presença do P substitucional na origem, em (c) e (d) temos os átomos de P substitucionais nos sítios ab e ca, respectivamente. Em azul átomos de Si e em roxo átomos de P.

A Tabela 9 a seguir, contém as informações das propriedades eletrônicas e estruturais após os cálculos de otimizações. A Figura 39 contém as estrutura de bandas e a densidade de estados calculadas.

Em nossa análise, a presença de um átomo de fósforo (P) não é capaz de causar impactos significantes na estrutura do *bulk* de Si, com apenas uma leve diminuição na constante de rede da ordem de menos de 1%. Na presença de dois átomos de P, a estrutura do *bulk* de Si sofre modificações significativas, tendo os parâmetros de rede e ângulos alterados. A modificação da estrutura cúbica para a romboédrica e tetragonal pode estar associada a posição relativa do segundo átomo de fósforo. Enquanto na rede romboédrica, o segundo átomo de fósforo está diretamente ligado a outro fósforo (primeiro vizinho), na rede tetragonal isso não acontece (segundo vizinho). Em estudos realizados por Lee e colaboradores [116], ao analisar o impacto do aumento da concentração de P em filmes de silício, eles demonstraram que distorção estrutural está associada a incorporação substitucional de P nas redes hospedeiras de Si. Como o P possui um raio iônico menor que o Si, isso faz com que ocorra uma diminuição nos comprimentos de ligação Si-P. Nossos resultados indicam essas mesmas características observadas.

Quanto a estabilidade das estruturas, percebe-se que com o aumento da quantidade de fósforo a energia de coesão tende a ser mais positiva, indicando o desfavorecimento dessa configuração sobre a estrutura *bulk* de Si. Outro fato a ser observado, é a diminuição na rigidez das estruturas quando se analisa o *bulk modulus*. Em estudos realizados por Zeng e colaboradores [117], onde estudou-se os efeitos da dopagem pesada de fósforo

Tabela 9 – Propriedades estruturais e eletrônicas das estruturas de SiP.

	Estruturas			
	Si_8	$P_1Si_7 - a$	$P_2Si_6 - ab$	$P_2Si_6 - ca$
Constante de rede A (Å)	5,468	5,425	5,476	5,675
Constante de rede B (Å)	5,468	5,425	5,476	5,675
Constante de rede C (Å)	5,468	5,425	5,476	4,819
α°	90,000	90,000	85,381	90,000
β°	90,000	90,000	85,381	90,000
γ°	90,000	90,000	85,381	90,000
Rede de Bravais	Cúbica	Cúbica	Romboédrica	Tetragonal
Bulk Modulus (GPa)	87,4	78,6	80,3	83,9
Energia de coesão (eV/átomo)	-4,60	-4,41	-4,26	-4,23
Comprimento de ligação Si-Si (Å)	2,368	2,345	2,396	2,371
Comprimento de ligação Si-P (Å)	-	2,360	2,246	2,310
Comprimento de ligação P-P (Å)	-	-	2,884	-
Bandgap (eV)	Semicondutor	Semicondutor	Condutor	Condutor

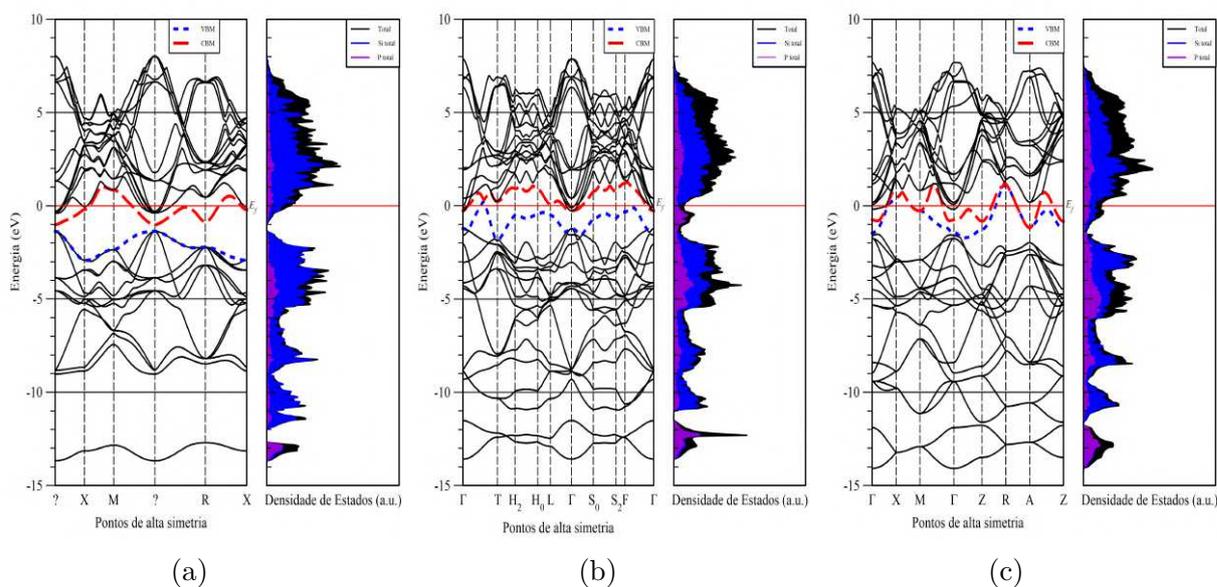


Figura 39 – Gráficos da estrutura de bandas e densidade de estados (DoS). Em (a) $Si_7P_1 - a$, (b) $Si_6P_2 - ab$ e (c) $Si_6P_2 - ca$. A linha pontilhada (azul) indica o máximo da banda de valência (VBM), enquanto a linha tracejada (vermelho) indica o mínimo da banda de condução (CBM). Todos os gráficos foram normalizados ao nível de Fermi, E_f . No gráfico de DoS encontra-se a contribuição para individual de cada átomo do sistema para a composição da destruição de estados.

nas propriedades mecânicas do silício Czochralski, aferiu-se que a dopagem com altas concentrações de P dificilmente altera a dureza do silício, mas diminui o módulo de Young do Si de certa forma. A mudança no módulo de Young é atribuída provisoriamente à alta concentração de elétrons resultante da alta dopagem com P. Nossos resultados entram em concordância com os resultados apresentados por Zeng. Além disso, nota-se que a presença do segundo fósforo (segundo vizinho) contribui para a estabilidade do *bulk*

modulus, acreditamos que como a força da ligação Si-P é maior do que a ligação Si-Si, o resultado encontrado tem influência direta dessa propriedade.

O caráter semicondutor do *bulk* de Si é substituído pelo caráter metálico na presença do átomo de P. Os átomos de fósforo em sítios substitucionais têm uma carga positiva muito grande para a estrutura de ligação de valência do silício. Espera-se que os elétrons que compensam a carga adicional preencham a banda de condução. Em estudo realizado por Pi[118] onde estudou-se os efeitos eletrônicos da dopagem de filmes de nanocristais de silício (Si NCs) verificou-se há uma relação entre a dopagem com fósforo ser par ou ímpar. A dopagem par não introduz nenhum nível de energia de defeito no *bandgap* dos nanocristais de Si. No entanto, quando a dopagem com fósforo é ímpar e está em configurações com nível de Fermi E_f maior, o P introduz níveis de energia de defeito no *bandgap* de Si NCs. Em nossos resultados, o P dopante na configuração ímpar (sítio ‘a’) introduz menos níveis de energia de defeito quando se comparado a configuração par (sítio ‘a-b’ e ‘c-a’) na região do nível de Fermi. Uma explicação para esse efeito, pode ser atribuída a quantidade de P em nossas estruturas. A presença de altas quantidades de P em sítios substitucionais contribuem com mais estados da banda de condução, assim como o esperado.

DISCUSSÃO

A introdução de impurezas em sítios substitucionais da estrutura do *bulk* de silício, permitiu verificar o comportamento das propriedades mecânicas e eletrônicas de acordo com o sítio escolhido.

Baseado nos dados disponíveis nas tabelas das seções anteriores referentes ao boro (Tabela 5), alumínio (Tabela 6), carbono (Tabela 7), nitrogênio (Tabela 8) e fósforo (Tabela 9) foi possível plotar os gráficos de energia de coesão e *bulk modulus* em função do sítio substitucional (Figura 40).

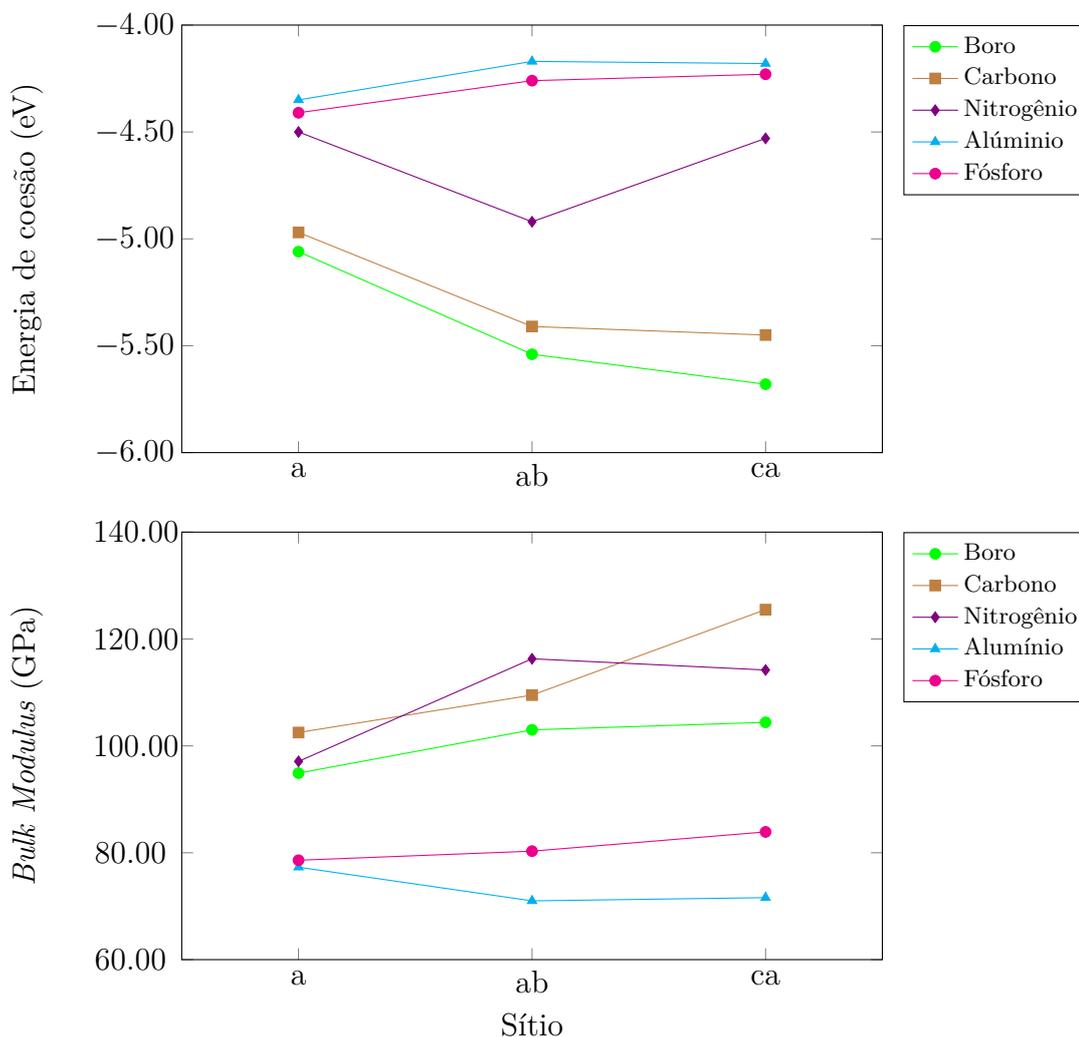


Figura 40 – Gráficos de energia de coesão e *bulk modulus* para cada sítio substitucional proposto, construído através dos dados disponíveis nas tabelas das seções anteriores. Observa-se para algumas impurezas, existe uma relação entre a rigidez e estabilidade da estrutura, de acordo com sítio ocupado. Isto é, o aumento da rigidez acompanha o favorecimento da estrutura, como ocorre por exemplo com o boro.

Estruturalmente a presença de uma única impureza substitucional não foi capaz provocar mudanças estruturais significativas da célula, tendo alterado localmente os

comprimentos de ligação e contribuindo para pequenas relaxações ou contrações do parâmetro de rede. No entanto, a presença dos pares de impurezas provoca mudanças significativas, observando uma alteração drástica do volume da célula, tendo a análise da energia de formação e *bulk modulus* como forma quantitativa para essa confirmação. Verifica-se ainda que a posição relativa do segundo átomo pode influenciar nos resultados. Quando se comparado aos valores calculados para o Si (energia de coesão = $-4,60 \text{ eV}$, *bulk modulus* = $87,4 \text{ GPa}$), a presença do alumínio e do fósforo indica uma redução na estabilidade e rigidez da estrutura de silício, enquanto o boro, nitrogênio e carbono indicam um aumento.

Na maioria dos casos, exceto para o nitrogênio, observa-se que quando os pares de impurezas são primeiro (sítio 'a-b') ou segundo vizinhos (sítio 'c-a') a energia de coesão tende a valores similares, enquanto o nitrogênio sofre um inflexão considerável. Sabe-se que quando dois átomos de N estão consideravelmente perto dentro de uma estrutura, estes tendem a formar moléculas gasosas de N_2 , que são mais estáveis, o que pode ser a justificativa para o valor encontrado para o sítio 'a-b'. Quanto a rigidez das estruturas, dado pelo *bulk modulus*, infere-se que os pares de segundo vizinho, contribuem para o aumento, indicando uma redistribuição das forças de tensão sobre a estrutura. As explicações para essas análises podem ser atribuídas ao caráter e o comprimento da ligações entre a impureza e silício.

Eletronicamente, a inclusão das impurezas na estrutura do *bulk* de silício favoreceram para o transporte de elétrons. A presença de uma única impureza contribuiu para formação de estados de valência na região do nível de Fermi, mudando o caráter semicondutor para o caráter semi-metálico ou condutor. A presença de duas impurezas contribuíram de forma mais eficaz para esse efeito, que pode ser verificado através da análise das densidades de estados descritos nas seções anteriores, apresentados nas Figuras 31, 33, 35, 37, 39, associadas ao boro, alumínio, carbono, nitrogênio e fósforo, respectivamente.

6.2 CO-IMPUREZAS SUBSTITUCIONAIS

Baseado nos resultados encontrados anteriormente, escolhemos as estruturas com as impurezas nos sítios substitucionais 'a' e 'c-a' para verificar em conjunto, os efeitos do lítio no sistema formado. O sítio 'c-a' foi escolhido devido aos valores da energia de coesão e *bulk modulus* apresentarem os melhores resultados, que indicam uma maior estabilidade e rigidez.

Primeiramente, escolhemos a estrutura com apenas uma impureza (sítio 'a') e, introduzimos átomos de lítio substitucional nos sítios 'b', 'b-c' e 'b-c-d'. De posse da estrutura com duas impurezas (sítio 'c-a'), foram incorporados átomos de Li nos sítios 'b' e 'b-d' (Figura 29). Dessa forma, foram obtidas estruturas $Li_{y=1,2,3}X_1Si_{8-y-1}$, e $Li_{y=1,2}X_2Si_{8-y-2}$ respectivamente, sendo $X = (B, Al, C, N, P)$. A quantidade de átomos substitucionais foi estabelecida, de forma que metade da estrutura ainda fosse composta por Si. Realizou-se otimizações de geometria variando-se as posições atômicas, os parâmetros de rede e os ângulos. Com as estruturas finais foram calculados a energia de coesão e *bulk modulus*. Os resultados foram dispostos nas tabelas 10 e 11. Utilizando os dados disponíveis nas tabelas 10 e 11, foi possível plotar os gráficos de energia de coesão e *bulk modulus* em função da quantidade de lítio presente nas estruturas contendo uma ou duas impurezas (Figura 41 e Figura 42).

Analisando tanto as tabelas quanto os gráficos, nota-se que a presença do lítio em qualquer uma das estruturas em estudo, causa uma instabilidade estrutural, reduzindo os valores da energia de coesão e *bulk modulus*. Graficamente, observa-se a medida em que há uma redução do valor da energia de coesão, isto é, se torna mais positiva com o a presença de mais átomos de Li, o *bulk modulus* também tem seu valor reduzido. As estruturas contendo boro, carbono e nitrogênio, apresentam os melhores valores, enquanto o fósforo e alumínio apresentam resultados inferiores para as grandezas mencionadas anteriormente. Esse resultado confirma a tendência indicada anteriormente (Verificar seção 6.1.5), uma vez que, quando analisado os valores obtidos para essas grandezas somente na presença das impurezas (sem os átomos de Li), a inclusão desses átomos na estrutura do *bulk* de Si apresentaram os melhores valores para energia de coesão e *bulk modulus*. Um fato a ser ressaltado é quanto aos resultados apresentados para o nitrogênio. O nitrogênio mostra resultados intermediários para a energia de coesão e resultados superiores para o *bulk modulus*, sendo evidenciado na presença do par de impurezas.

Quanto a redução na energia de coesão e do *bulk modulus* podem estar associados as ligação entre os átomos, em especial as ligações Li-X. Ao analisar as Tabelas 10 e 11 em conjunto é possível verificar que as ligações Si-Si e Si-X se mantêm dentro de uma faixa constante a medida em que os átomos de lítio são adicionados. No entanto, as ligações Li-X apresentam valores que indicam que existe alguma afinidade entre a impureza e o lítio.

Tabela 10 – Propriedades estruturais das estruturas de $Li_{y=1,2,3}X_1Si_{8-y-1}$.

Estrutura	Energia de coesão (eV/átomo)	<i>Bulk modulus</i> (GPa)	Volume (Å ³)	Densidade (g/cm ³)	Comprimento de ligação (Å)				
					Si-Si	Si-X	Si-Li	Li-Li	Li-X
$B_1Si_7 - a$	-5,06	94,9	145,792	2,362	2,357	2,070	-	-	-
$Li_1B_1Si_6 - b$	-4,62	91,6	137,948	2,242	2,376	-	2,681	-	2,218
$Li_2B_1Si_5 - bc$	-4,31	75,1	136,680	2,006	2,441	-	2,602	3,805	2,447
$Li_3B_1Si_4 - bcd$	-3,90	58,8	120,082	1,991	2,478	-	2,547	2,995	2,380
$C_1Si_7 - a$	-4,97	102,5	140,060	2,472	2,335	2,020	-	-	-
$Li_1C_1Si_6 - b$	-4,62	91,6	131,847	2,361	2,410	-	2,640	-	2,054
$Li_2C_1Si_5 - bc$	-4,21	75,9	130,407	2,118	2,409	-	2,667	2,860	2,433
$Li_3C_1Si_4 - bcd$	-3,76	56,9	145,559	1,656	2,326	-	2,701	3,157	2,093
$N_1Si_7 - a$	-5,06	94,9	139,589	2,504	2,331	2,022	-	-	-
$Li_1N_1Si_6 - b$	-4,33	94,4	127,193	2,473	2,396	-	2,640	-	1,989
$Li_2N_1Si_5 - bc$	-3,89	79,6	129,238	2,163	2,401	-	2,539	2,860	2,015
$Li_3N_1Si_4 - bcd$	-3,54	60,3	138,610	1,763	2,390	-	2,663	2,934	1,963
$Al_1Si_7 - a$	-4,35	77,3	168,208	2,194	2,380	2,441	-	-	-
$Li_1Al_1Si_6 - b$	-3,94	72,6	150,160	2,239	2,325	-	2,886	-	2,878
$Li_2Al_1Si_5 - bc$	-3,69	77,7	120,086	2,507	2,543	-	2,834	2,643	2,863
$Li_3Al_1Si_4 - bcd$	-3,31	54,1	146,179	1,819	2,394	-	2,884	-	2,970
$P_1Si_7 - a$	-4,41	78,6	159,642	2,365	2,345	2,360	-	-	-
$Li_1P_1Si_6 - b$	-3,94	71,9	156,535	2,190	2,395	-	2,450	-	2,250
$Li_2P_1Si_5 - bc$	-3,60	59,0	166,807	1,844	2,318	-	2,771	2,719	2,690
$Li_3P_1Si_4 - bcd$	-3,26	57,4	142,318	1,915	2,419	-	2,565	2,726	2,368

Tabela 11 – Propriedades estruturais das estruturas de $Li_{y=1,2}X_2Si_{8-y-2}$.

Estrutura	Energia de coesão (eV/átomo)	<i>Bulk modulus</i> (GPa)	Volume (Å ³)	Densidade (g/cm ³)	Comprimento de ligação (Å)				
					Si-Si	Si-X	Si-Li	Li-Li	Li-X
$B_2Si_6 - ca$	-5,58	104,4	128,140	2,462	2,383	2,020	-	-	-
$Li_1B_2Si_5 - b$	-5,12	87,9	130,782	2,146	2,387	1,982	2,847	-	2,434
$Li_2B_2Si_4 - bd$	-4,83	77,3	126,764	1,935	2,403	2,084	2,804	2,872	3,378
$C_2Si_6 - ca$	-5,45	125,4	118,877	2,687	2,280	1,997	-	-	-
$Li_1C_2Si_5 - b$	-5,17	91,6	116,119	2,451	2,413	1,872	2,551	-	2,119
$Li_2C_2Si_4 - bd$	-4,78	75,9	123,749	2,016	2,347	1,906	2,703	2,868	2,617
$N_2Si_6 - ca$	-4,53	114,2	118,436	2,754	2,383	2,020	-	-	-
$Li_1N_2Si_5 - b$	-4,59	123,3	109,192	2,667	2,331	1,826	2,486	-	2,223
$Li_2N_2Si_4 - bd$	-4,41	106,5	105,306	2,432	2,505	1,841	2,391	2,246	1,918
$Al_2Si_6 - ca$	-4,18	71,6	173,553	2,129	2,349	2,504	-	-	-
$Li_1Al_2Si_5 - b$	-3,94	62,9	167,443	1,997	2,322	2,508	2,667	-	3,360
$Li_2Al_2Si_4 - bd$	-3,69	41,7	204,724	1,462	2,323	2,458	2,603	-	3,207
$P_2Si_6 - ca$	-4,23	83,9	155,169	2,465	2,371	2,310	-	-	-
$Li_1P_2Si_5 - b$	-3,94	75,3	150,401	2,311	2,415	2,287	2,478	-	2,288
$Li_2P_2Si_4 - bd$	-3,60	66,3	140,885	2,218	2,452	2,312	2,616	2,691	2,659

Extraindo uma parte dos dados dispostos nas tabelas 10 e 11, referentes ao comprimento de ligação entre a impureza e o Li para facilitar o entendimento da nossa discussão, construímos as tabelas 12 e 13. Em cada uma das tabelas obtivemos o comprimento médio de ligação Li-X e o desvio da média. Os valores encontrados, sugerem as seguintes interpretações:

- (a): as impurezas que possuem o maior comprimento de ligação com o lítio, contribuem com a maior redução do *bulk modulus* e a energia de coesão;

(b): as impurezas cujo valor do desvio padrão da média do comprimento de ligação possuem o menor valor podem contribuir para reduzir os danos causados pelo Li.

Tabela 12 – Comprimentos de ligação Li-X em Å para a estrutura do *bulk* de Si com apenas 1 impureza.

Átomos de Li	Impurezas				
	B	C	N	Al	P
1	2,218	2,054	1,989	2,878	2,250
2	2,447	2,443	2,015	2,863	2,690
3	2,380	2,093	1,963	2,970	2,368
Média	2,348	2,197	1,989	2,904	2,436
Desvio da média	0,087	0,164	0,017	0,044	0,169

Tabela 13 – Comprimentos de ligação Li-X em Å para a estrutura do *bulk* de Si com 2 impurezas.

Átomos de Li	Impurezas				
	B	C	N	Al	P
1	2,434	2,119	2,223	3,360	2,288
2	3,378	2,617	1,918	3,207	2,659
Média	2,906	2,368	2,071	3,284	2,474
Desvio da média	0,472	0,249	0,153	0,077	0,186

Nessa perspectiva, em ordem crescente de comprimento de ligação temos: $N < C < P < B < Al$ e em ordem crescente do desvio padrão temos: $Al < N < P < C < B$. Dessa maneira, a inclusão de alumínio, boro e carbono na estrutura de silício na presença de lítio, num primeiro momento, pode não ser favorável, ao contrário da inclusão de nitrogênio e fósforo.

A fim de encontrar informações que corroborem para a ideia discutida no parágrafo anterior, propusemos através um ajuste linear $y = \alpha x + b$, extrair uma correlação entre a estabilidade e rigidez das estruturas de silício com as impurezas substitucionais na presença dos átomos de lítio através do coeficiente angular da reta, α .

Tomando o coeficiente angular do gráfico de energia de coesão, $\alpha_{E_{coe}}$ para duas impurezas (Figura 42) observa-se que a introdução com nitrogênio e fósforo apresentam os menores valores enquanto o carbono, boro e alumínio apresentam os maiores valores. Acreditamos que esse resultados pode estar associados a acomodação dos átomos de lítio nas estruturas dopadas, isto é, quanto mais próximo o valor do $\alpha_{E_{coe}}$ estiver de zero, mais fácil é aceitação do Li na estrutura. Quanto ao coeficiente angular do gráfico do *bulk*

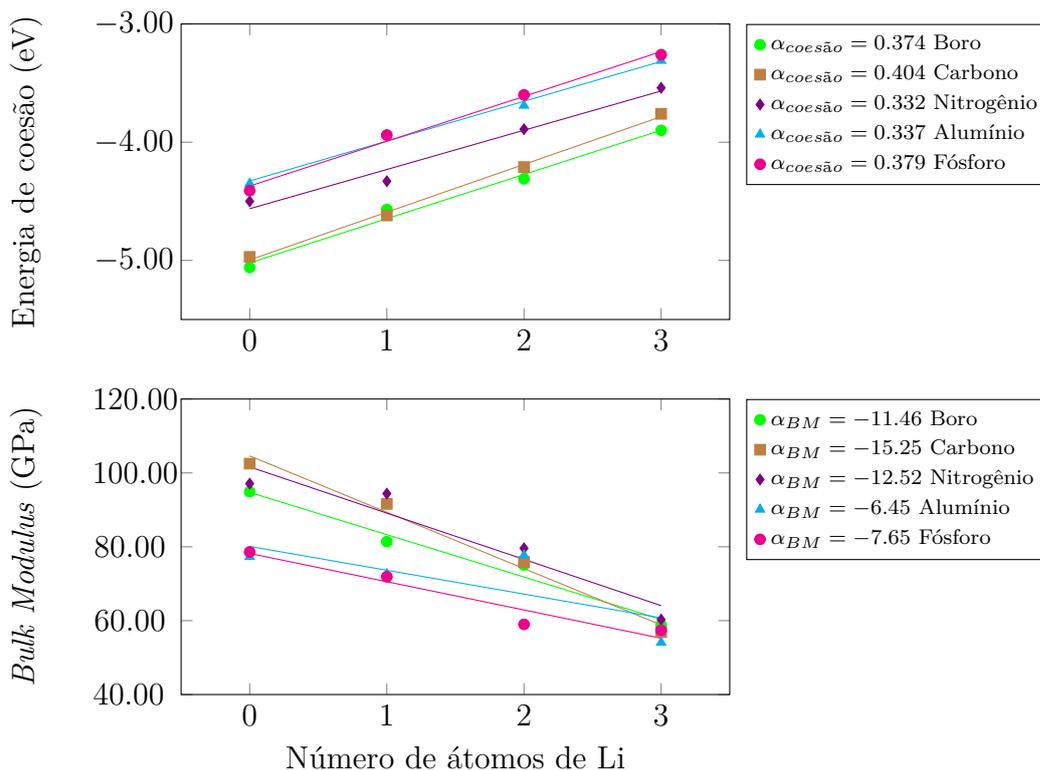


Figura 41 – Gráficos de energia de coesão e *Bulk Modulus* em função da quantidade de lítio presente na estrutura contendo apenas uma impureza.

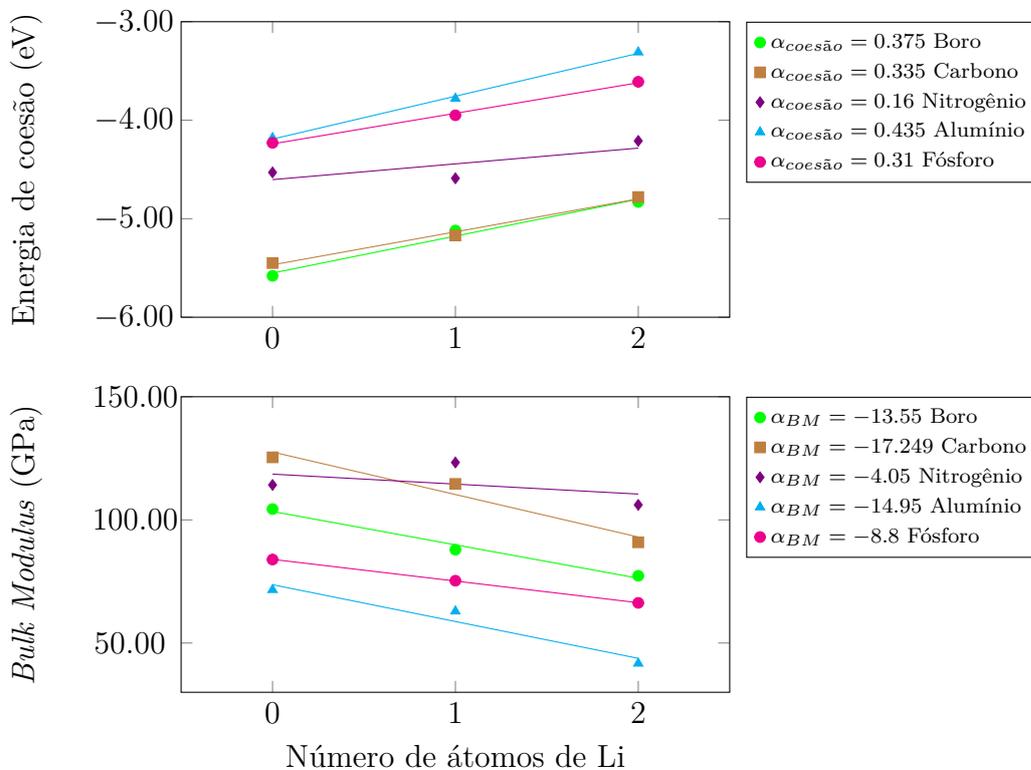


Figura 42 – Gráficos de energia de coesão e *Bulk Modulus* em função da quantidade de lítio presente na estrutura contendo duas impurezas.

modulus, α_{BM} , para duas impurezas verifica-se novamente que o nitrogênio e o fósforo possuem os menores valores, indicando que há uma menor variação na rigidez da estrutura.

É importante ressaltar que a rigidez de uma estrutura está diretamente relacionada com a estabilidade do composto ao ataque químico do lítio. Dessa forma, apesar dos resultados dos coeficientes angulares das dopagens para boro, carbono e alumínio não se mostrarem os mais promissores na presença do lítio, é válido mencionar que quando analisado individualmente o valor para energia de coesão e *bulk modulus* observa-se que o boro e carbono apresentam maiores valores para essas duas grandezas, logo, a dopagem com esses elementos não pode ser descartada. As análises para o coeficiente angular tanto da energia de coesão quanto do *bulk modulus* para o gráfico contendo apenas uma impureza (Figura 41) não explicitam com clareza a tendência indica. Acreditamos que o aumento da quantidade de ligações Li-Li sejam a causa para tal feito.

Quanto a expansão volumétrica, um dos problemas associados a utilização dos ânodos de silício nas baterias de íons de lítio, verificamos que a introdução de nitrogênio, carbono e boro são inicialmente capazes de reduzir o volume da célula unitária com maior eficiência do que o fósforo e alumínio. Essa redução está visivelmente associada ao comprimento de ligação entre o silício e a impureza, em que, na ordem crescente de comprimento de ligação temos: $N < C < B < P < Al$. Com a introdução de lítio verificamos que há um redução do volume da célula unitária para todas as impurezas em análise. Esse resultado mostrou-se o oposto ao esperado, uma vez que os átomos de lítio na estrutura de silício puro causam uma expansão volumétrica, logo esperava-se que esse efeito ocorresse mas em dimensões reduzidas, isto é, para as impurezas em que a célula unitária reduzisse de volume com maior eficiência a expansão ocorreria, mas em diferentes proporções. Acreditamos que a redução do volume possa estar associada a criação de defeitos na estrutura. A medida em que o lítio é inserido na estrutura *bulk*, eles tendem a ocupar regiões intersticiais no qual podem favorecer a redução do volume, como é observado nos dados das Tabelas 10 e 11. Um outro ponto a ser mencionado está associado as estruturas com a presenças de dois átomos da mesma impureza e dois átomos de Li (estruturas $Li_2X_2Si_4 - bd$). Observa-se uma relação inversa entre o volume e o *bulk modulus*, isto é, maior o volume menor o *bulk modulus*. Esse resultado pode estar novamente associado ao comprimento de ligação entre os entes, em especial as ligações Li-X.

7 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Em nossas investigações, realizamos o estudo do efeito de impurezas na estrutura *bulk* de silício diamante, com os elementos químicos $X = B, C, N, Al$ e P alocados em sítios substitucionais, nas propriedades eletrônicas e estruturais. Inicialmente, introduzimos na estrutura a quantidade de um e dois átomos da mesma espécie, criando estruturas X_1Si_7 e X_2Si_6 , respectivamente. Nas estruturas contendo dois átomos, analisamos a posição relativa dos pares de impurezas substitucionais, isto é, pares sendo primeiros vizinhos ou segundo vizinhos na rede. A introdução dos átomos de boro, carbono e nitrogênio mostraram-se ser promissores ao melhorar o *bulk modulus* e indicarem uma alteração do caráter semicondutor do silício para o caráter metálico. A incorporação com os átomos de alumínio e fósforo, mostraram ser menos eficientes, uma que vez o *bulk modulus* das estruturas contendo essas impurezas sofreram uma redução considerável. No entanto, também foram capazes de alterar o caráter semi-condutor do silício para o caráter metálico. Os resultados obtidos, indicaram ainda, que a posição relativa dos pares de impurezas dentro da estrutura alteram a condutividade eletrônica e principalmente a rigidez. Em especial, a estrutura contendo o par de impurezas como segundo vizinhos atua com melhor eficiência para aumentar a estabilidade, rigidez e condução eletrônica, sendo verificados através dos dados de *bulk modulus* e densidade de estados. A justificativa, para o par de impurezas de segundo vizinho apresentar um resultado superior, pode estar creditada as ligações realizadas pela impureza e o silício. Nos pares de primeiro vizinho, a relaxação da estrutura ocorre com maior influência na região onde a impureza está localizada, ao passo que, nos pares de segundo vizinho a relaxação ocorre de forma mais uniformizada, reduzindo tensões e estresse na estrutura.

O segundo passo do nosso trabalho concentrou-se no estudo da combinação de átomos de lítio e as impurezas a partir dos sítios substitucionais escolhidos. Verificamos que a presença do lítio causa uma instabilidade estrutural em qualquer uma das estruturas em estudo, reduzindo os valores da energia de coesão e *bulk modulus*. A redução dessas duas grandezas, acreditamos estar associadas as ligações entre o lítio e a impureza (Li-X). A partir dos dados disponíveis sobre os comprimentos de ligação, acreditamos que é possível indicar que a inclusão de fósforo e nitrogênio na estrutura de Si possa ser mais favorável do que a inclusão de carbono, boro e alumínio, reduzindo os danos estruturais causados pelo Li.

Tentando obter uma relação que corroborasse para redução de danos estruturais, obtivemos através de ajuste linear dos gráficos informações sobre o coeficiente angular das retas. Acreditamos que a estrutura que possui o valor para α_{BM} e $\alpha_{E_{coe}}$ mais próximos de zero, ajude a acomodar mais facilmente os átomos de lítio de forma que a estrutura sofra

menos problemas estruturais. O nitrogênio e fósforo se encaixaram nessa análise.

Esperamos que os resultados encontrados neste trabalho possam auxiliar na compreensão do efeito da introdução de impurezas na estrutura de silício em conjunto com a presença de átomos de lítio, de forma a corroborar para as pesquisas que visam encontrar materiais anódicos a base de Si para a nova geração de baterias de íons de lítio. Acreditamos também, que este trabalho seja o ponta pé inicial para o direcionamento de uma nova pesquisa em que busca-se analisar o papel das impurezas nas frentes de reação (superfícies) das estruturas de silício dopado a reações químicas envolvendo Li. Além da análise de superfícies, é possível também que seja a fonte de inspiração para o estudo de sistemas finitos de dimensões reduzidas a base de silício dopado que possam ser utilizados em sistemas de armazenamento de energia.

REFERÊNCIAS

- 1 PETROLEUM, B. Bp statistical review of world energy 2019. *Statistical review of world energy*, v. 65, 2019.
- 2 DONG, K.; DONG, X.; JIANG, Q. How renewable energy consumption lower global co2 emissions? evidence from countries with different income levels. *The World Economy*, Wiley Online Library, v. 43, n. 6, p. 1665–1698, 2020.
- 3 FAN, E. et al. Sustainable recycling technology for li-ion batteries and beyond: challenges and future prospects. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 120, n. 14, p. 7020–7063, 2020.
- 4 HOEGH-GULDBERG, O. et al. The human imperative of stabilizing global climate change at 1.5 c. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 365, n. 6459, p. eaaw6974, 2019.
- 5 TARASCON, J.-M.; ARMAND, M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *nature*, Nature Publishing Group, v. 414, n. 6861, p. 359–367, 2001.
- 6 ALLIANCE, C. E. S. Energy storage industry research white paper. *Beijing: China Energy Storage Alliance*, 2018.
- 7 BORAH, R. et al. On battery materials and methods. *Materials Today Advances*, Elsevier, v. 6, p. 100046, 2020.
- 8 ASHURI, M.; HE, Q.; SHAW, L. L. Silicon as a potential anode material for li-ion batteries: where size, geometry and structure matter. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 1, p. 74–103, 2016.
- 9 DANIEL, C.; BESENHARD, J. O. *Handbook of battery materials*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2012.
- 10 MARIN-GARCIA, G. et al. Battery types and electrical models: A review. In: IEEE. *2020 IEEE International Autumn Meeting on Power, Electronics and Computing (ROPEC)*. [S.l.], 2020. v. 4, p. 1–6.
- 11 SCROSATI, B. Lithium batteries: from early stages to the future. *Lithium batteries: advanced technologies and applications*, Wiley Online Library, p. 21–38, 2013.
- 12 REDDY, T. B. *Linden's handbook of batteries*. [S.l.]: McGraw-Hill Education, 2011.
- 13 KIEHNE, H. A. *Battery technology handbook*. [S.l.]: CRC Press, 2003. v. 118.
- 14 WHITTINGHAM, M. S. Electrical energy storage and intercalation chemistry. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 192, n. 4244, p. 1126–1127, 1976.
- 15 WINN, D.; SHEMILT, J.; STEELE, B. Titanium disulphide: a solid solution electrode for sodium and lithium. *Materials Research Bulletin*, Elsevier, v. 11, n. 5, p. 559–566, 1976.

- 16 PY, M.; HAERING, R. Structural destabilization induced by lithium intercalation in mos_2 and related compounds. *Canadian Journal of Physics*, NRC Research Press Ottawa, Canada, v. 61, n. 1, p. 76–84, 1983.
- 17 JULIEN, C. et al. *Lithium batteries*. [S.l.]: Springer, 2016.
- 18 FOUASSIER, C. et al. Sur de nouveaux bronzes oxygénés de formule $\text{Na}\chi\text{CoO}_2$ ($\chi 1$). le système cobalt-oxygène-sodium. *Journal of Solid State Chemistry*, Elsevier, v. 6, n. 4, p. 532–537, 1973.
- 19 GOODENOUGH, J. B.; MIZUSHIMA, K.; WISEMAN, P. J. *Electrochemical cell and method of making ion conductors for said cell*. [S.l.]: Google Patents, 1984. EP Patent App. 80,300,876 A.
- 20 NAGAURA, T. et al. Solid-state batteries with sulfide-based electrolytes. *Prog. Batteries Sol. Cells*, v. 8, p. 84–88, 1989.
- 21 PLACKE, T. et al. Lithium ion, lithium metal, and alternative rechargeable battery technologies: the odyssey for high energy density. *Journal of Solid State Electrochemistry*, Springer, v. 21, p. 1939–1964, 2017.
- 22 CHEN, T. et al. Applications of lithium-ion batteries in grid-scale energy storage systems. *Transactions of Tianjin University*, Springer, v. 26, n. 3, p. 208–217, 2020.
- 23 CHEN, W. et al. A review of lithium-ion battery for electric vehicle applications and beyond. *Energy Procedia*, Elsevier, v. 158, p. 4363–4368, 2019.
- 24 ZHANG, W.-J. A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, Elsevier, v. 196, n. 1, p. 13–24, 2011.
- 25 OZANAM, F.; ROSSO, M. Silicon as anode material for li-ion batteries. *Materials Science and Engineering: B*, Elsevier, v. 213, p. 2–11, 2016.
- 26 BAN, C.; XU, K. *Lithium-ion Batteries Enabled by Silicon Anodes*. [S.l.]: IET, 2021. v. 156.
- 27 MCDOWELL, M. T. et al. 25th anniversary article: understanding the lithiation of silicon and other alloying anodes for lithium-ion batteries. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 25, n. 36, p. 4966–4985, 2013.
- 28 SUN, Y.; LIU, N.; CUI, Y. Promises and challenges of nanomaterials for lithium-based rechargeable batteries. *Nature Energy*, Nature Publishing Group, v. 1, n. 7, p. 1–12, 2016.
- 29 WANG, Z. et al. Composition dependence of lithium diffusion in lithium silicide: a density functional theory study. *ChemElectroChem*, Wiley Online Library, v. 2, n. 9, p. 1292–1297, 2015.
- 30 LIU, C.; CAO, G. Fundamentals of rechargeable batteries and electrochemical potentials of electrode materials. In: *Nanomaterials for Energy Conversion and Storage*. [S.l.]: World Scientific, 2018. p. 397–451.
- 31 LIU, X. H. et al. In situ atomic-scale imaging of electrochemical lithiation in silicon. *Nature nanotechnology*, Nature Publishing Group, v. 7, n. 11, p. 749–756, 2012.

- 32 LEE, S. W. et al. Anomalous shape changes of silicon nanopillars by electrochemical lithiation. *Nano letters*, ACS Publications, v. 11, n. 7, p. 3034–3039, 2011.
- 33 KEY, B. et al. Pair distribution function analysis and solid state nmr studies of silicon electrodes for lithium ion batteries: understanding the (de) lithiation mechanisms. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 133, n. 3, p. 503–512, 2011.
- 34 CHRISTENSEN, J.; NEWMAN, J. Stress generation and fracture in lithium insertion materials. *Journal of Solid State Electrochemistry*, Springer, v. 10, n. 5, p. 293–319, 2006.
- 35 DESHPANDE, R.; CHENG, Y.-T.; VERBRUGGE, M. W. Modeling diffusion-induced stress in nanowire electrode structures. *Journal of Power Sources*, Elsevier, v. 195, n. 15, p. 5081–5088, 2010.
- 36 CHENG, Y.-T.; VERBRUGGE, M. W. Diffusion-induced stress, interfacial charge transfer, and criteria for avoiding crack initiation of electrode particles. *Journal of the Electrochemical Society*, IOP Publishing, v. 157, n. 4, p. A508, 2010.
- 37 VERBRUGGE, M. W.; CHENG, Y.-T. Stress and strain-energy distributions within diffusion-controlled insertion-electrode particles subjected to periodic potential excitations. *Journal of The Electrochemical Society*, IOP Publishing, v. 156, n. 11, p. A927, 2009.
- 38 CHENG, Y.-T.; VERBRUGGE, M. W. Evolution of stress within a spherical insertion electrode particle under potentiostatic and galvanostatic operation. *Journal of Power Sources*, Elsevier, v. 190, n. 2, p. 453–460, 2009.
- 39 CHENG, Y.-T.; VERBRUGGE, M. W. The influence of surface mechanics on diffusion induced stresses within spherical nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 104, n. 8, p. 083521, 2008.
- 40 SETHURAMAN, V. A. et al. In situ measurements of stress evolution in silicon thin films during electrochemical lithiation and delithiation. *Journal of Power Sources*, Elsevier, v. 195, n. 15, p. 5062–5066, 2010.
- 41 ZHAO, K. et al. Large plastic deformation in high-capacity lithium-ion batteries caused by charge and discharge. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 94, p. s226–s235, 2011.
- 42 LIU, X. H. et al. Size-dependent fracture of silicon nanoparticles during lithiation. *ACS nano*, ACS Publications, v. 6, n. 2, p. 1522–1531, 2012.
- 43 HUGGINS, R.; NIX, W. Decrepitation model for capacity loss during cycling of alloys in rechargeable electrochemical systems. *Ionics*, Springer, v. 6, n. 1, p. 57–63, 2000.
- 44 LEE, S.-J. et al. Stress effect on cycle properties of the silicon thin-film anode. *Journal of power sources*, Elsevier, v. 97, p. 191–193, 2001.
- 45 BUCCI, G. et al. Measurement and modeling of the mechanical and electrochemical response of amorphous si thin film electrodes during cyclic lithiation. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Elsevier, v. 62, p. 276–294, 2014.
- 46 ZHAO, K. et al. Concurrent reaction and plasticity during initial lithiation of crystalline silicon in lithium-ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, IOP Publishing, v. 159, n. 3, p. A238, 2011.

- 47 MCDOWELL, M. T. et al. Studying the kinetics of crystalline silicon nanoparticle lithiation with in situ transmission electron microscopy. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 24, n. 45, p. 6034–6041, 2012.
- 48 LEE, S. W. et al. Fracture of crystalline silicon nanopillars during electrochemical lithium insertion. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, National Acad Sciences, v. 109, n. 11, p. 4080–4085, 2012.
- 49 RATCHFORD, J. et al. Young's modulus of polycrystalline $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ using nanoindentation testing. *Journal of Power Sources*, Elsevier, v. 211, p. 1–3, 2012.
- 50 RATCHFORD, J. B. et al. Young's modulus of polycrystalline $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$. *Journal of power sources*, Elsevier, v. 196, n. 18, p. 7747–7749, 2011.
- 51 HERTZBERG, B.; BENSON, J.; YUSHIN, G. Ex-situ depth-sensing indentation measurements of electrochemically produced Si-Li alloy films. *Electrochemistry Communications*, Elsevier, v. 13, n. 8, p. 818–821, 2011.
- 52 SHENOY, V. B.; JOHARI, P.; QI, Y. Elastic softening of amorphous and crystalline Li-Si phases with increasing Li concentration: a first-principles study. *Journal of Power Sources*, Elsevier, v. 195, n. 19, p. 6825–6830, 2010.
- 53 SCHRÖDINGER, E. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Physical review*, APS, v. 28, n. 6, p. 1049, 1926.
- 54 BORN, M. Born-oppenheimer approximation. *Ann. Phys*, v. 84, p. 457–484, 1927.
- 55 HARTREE, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods. In: CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. [S.l.], 1928. v. 24, n. 1, p. 89–110.
- 56 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas *phys. rev.* 136. *B864*, 1964.
- 57 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, APS, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965.
- 58 CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical review letters*, APS, v. 45, n. 7, p. 566, 1980.
- 59 PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, APS, v. 23, n. 10, p. 5048, 1981.
- 60 BLOCH, F. Quantum mechanics of electrons in crystal lattices. *Z. Phys*, v. 52, p. 555–600, 1928.
- 61 KITTEL, C. *Introdução à Física do Estado Sólido. Oitava Edição*. [S.l.]: LTC Livros Técnicos e Científicos Editora, 2006.
- 62 ASHCROFT, N.; MERMIN, N. *Solid State Physics*. Cengage., 2021. ISBN 9780357670811. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=CcSazQEACAAJ>>.

- 63 KOHANOFF, J. *Electronic structure calculations for solids and molecules: theory and computational methods*. [S.l.]: Cambridge university press, 2006.
- 64 MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for brillouin-zone integrations. *Physical review B*, APS, v. 13, n. 12, p. 5188, 1976.
- 65 HERRING, C. A new method for calculating wave functions in crystals. *Physical Review*, APS, v. 57, n. 12, p. 1169, 1940.
- 66 CRUZ, F. de L. A. *Estudo Teórico das Propriedades Estruturais e Eletrônicas de Nanofios de Silício Não-passivados de Diâmetros Reduzidos*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de São João del Rei, 2019.
- 67 PETRETTO, G. *Density functional simulation of chalcogen doped silicon nanowires*. Tese (Doutorado) — Università degli Studi di Milano-Bicocca, 2012.
- 68 PHILLIPS, J. C.; KLEINMAN, L. New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Physical Review*, APS, v. 116, n. 2, p. 287, 1959.
- 69 HAMANN, D.; SCHLÜTER, M.; CHIANG, C. Norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review Letters*, APS, v. 43, n. 20, p. 1494, 1979.
- 70 LOUIE, S. G.; FROYEN, S.; COHEN, M. L. Nonlinear ionic pseudopotentials in spin-density-functional calculations. *Physical Review B*, APS, v. 26, n. 4, p. 1738, 1982.
- 71 VANDERBILT, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical review B*, APS, v. 41, n. 11, p. 7892, 1990.
- 72 PRANDINI, G. et al. Precision and efficiency in solid-state pseudopotential calculations. *npj Computational Materials*, Nature Publishing Group, v. 4, n. 1, p. 1–13, 2018.
- 73 LEJAEGHERE, K. et al. Mj vansetten, v. van speybroeck, jm wills, jr yates, gx zhang, s. cottenier, reproducibility in density functional theory calculations of solids. *Science*, v. 351, p. 1415–U1481, 2016.
- 74 XU, Q.; SHARMA, A.; SURYANARAYANA, P. M-sparc: Matlab-simulation package for ab-initio real-space calculations. *SoftwareX*, Elsevier, v. 11, p. 100423, 2020.
- 75 NIU, H. et al. Extra-electron induced covalent strengthening and generalization of intrinsic ductile-to-brittle criterion. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 2, n. 1, p. 1–6, 2012.
- 76 HAINES, J.; LEGER, J.; BOCQUILLON, G. Synthesis and design of superhard materials. *Annual Review of Materials Research*, Annual Reviews, Inc., v. 31, p. 1, 2001.
- 77 DIMAS, L. S. et al. Probability distribution of fracture elongation, strength and toughness of notched rectangular blocks with lognormal young’s modulus. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Elsevier, v. 84, p. 116–129, 2015.
- 78 NIU, H.; NIU, S.; OGANOV, A. R. Simple and accurate model of fracture toughness of solids. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing LLC, v. 125, n. 6, p. 065105, 2019.

- 79 PORTINHA, A. et al. Residual stresses and elastic modulus of thermal barrier coatings graded in porosity. *Surface and Coatings Technology*, Elsevier, v. 188, p. 120–128, 2004.
- 80 XIONG, R. et al. Structural stability and thermoelectric property optimization of Ca_2Si . *RSC advances*, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 15, p. 8936–8943, 2017.
- 81 CRESPI, L. et al. Modeling of atomic migration phenomena in phase change memory devices. In: IEEE. *2015 IEEE International Memory Workshop (IMW)*. [S.l.], 2015. p. 1–4.
- 82 STIXRUDE, L.; LITHGOW-BERTELLONI, C. Thermal expansivity, heat capacity and bulk modulus of the mantle. *Geophysical Journal International*, Oxford University Press, v. 228, n. 2, p. 1119–1149, 2022.
- 83 HEBBACHE, M.; ZEMZEMI, M. Ab initio study of high-pressure behavior of a low compressibility metal and a hard material: Osmium and diamond. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 70, p. 224107, Dec 2004. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.70.224107>>.
- 84 FARID, B.; GODBY, R. Cohesive energies of crystals. *Physical Review B*, APS, v. 43, n. 17, p. 14248, 1991.
- 85 HUANG, Z. et al. Electronic structural, elastic properties and thermodynamics of $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, Mg_2Si and Al_2Y phases from first-principles calculations. *Physica B: Condensed Matter*, Elsevier, v. 407, n. 7, p. 1075–1081, 2012.
- 86 SHOLL, D. S.; STECKEL, J. A. *Density functional theory: a practical introduction*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2011.
- 87 HINUMA, Y. et al. Band structure diagram paths based on crystallography. *Computational Materials Science*, Elsevier, v. 128, p. 140–184, 2017.
- 88 HOM, T.; KISZENIK, W.; POST, B. Accurate lattice constants from multiple reflection measurements. ii. lattice constants of germanium silicon, and diamond. *Journal of Applied Crystallography*, International Union of Crystallography, v. 8, n. 4, p. 457–458, 1975.
- 89 KYUSHIN, S. et al. Silicon–silicon π single bond. *Nature communications*, Nature Publishing Group, v. 11, n. 1, p. 1–7, 2020.
- 90 FARID, B.; GODBY, R. W. Cohesive energies of crystals. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 43, p. 14248–14250, Jun 1991. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.43.14248>>.
- 91 AUSLENDER, M.; HAVA, S. Single-crystal silicon: electrical and optical properties. *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, Springer, p. 1–1, 2017.
- 92 CHELIKOWSKY, J. R.; COHEN, M. L. Electronic structure of silicon. *Physical Review B*, APS, v. 10, n. 12, p. 5095, 1974.
- 93 SCHUBERT, E. F. *Doping in III-V semiconductors*. [S.l.]: E. Fred Schubert, 2015.
- 94 PICHLER, P. *Intrinsic point defects, impurities, and their diffusion in silicon*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2012.

- 95 HAKALA, M.; PUSKA, M. J.; NIEMINEN, R. M. First-principles calculations of interstitial boron in silicon. *Physical Review B*, APS, v. 61, n. 12, p. 8155, 2000.
- 96 NAJAFI, K.; SUZUKI, K. Measurement of fracture stress, young's modulus, and intrinsic stress of heavily boron-doped silicon microstructures. *Thin Solid Films*, Elsevier, v. 181, n. 1-2, p. 251–258, 1989.
- 97 ARONOWITZ, S. Dopant diffusion in silicon in the presence of other dopants: A new predictive approach based on modeling boron and phosphorous diffusion in germanium-rich regions of silicon. *Journal of applied physics*, American Institute of Physics, v. 69, n. 7, p. 3901–3906, 1991.
- 98 PEARSON, G. L.; BARDEEN, J. Electrical properties of pure silicon and silicon alloys containing boron and phosphorus. *Physical Review*, APS, v. 75, n. 5, p. 865, 1949.
- 99 PICHLER, P. *Intrinsic point defects, impurities, and their diffusion in silicon*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2012.
- 100 SUN, Z. et al. Experimental and theoretical investigation on binary semiconductor clusters of b/si and al/si. *Rapid Communications in Mass Spectrometry: An International Journal Devoted to the Rapid Dissemination of Up-to-the-Minute Research in Mass Spectrometry*, Wiley Online Library, v. 21, n. 5, p. 792–798, 2007.
- 101 POULTON, J. *A Density Functional Theory Study on the properties of Dopants in Silicon Nanostructures*. Tese (Doutorado) — UCL (University College London), 2020.
- 102 FU, Z. et al. Spectroscopy and electronic structure of jet-cooled al₂. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 93, n. 12, p. 8420–8441, 1990.
- 103 AMIRKHANLOU, S.; JI, S. Casting lightweight stiff aluminum alloys: a review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, Taylor & Francis, v. 45, n. 3, p. 171–186, 2020.
- 104 POULTON, J. T.; BOWLER, D. R. An ab initio study of aluminium self-compensation in bulk silicon. *arXiv preprint arXiv:1907.03636*, 2019.
- 105 WINDISCH, D.; BECKER, P. Lattice distortions induced by carbon in silicon. *Philosophical Magazine A*, Taylor & Francis, v. 58, n. 2, p. 435–443, 1988.
- 106 ZHU, J. Ab initio pseudopotential calculations of dopant diffusion in si. *Computational materials science*, Elsevier, v. 12, n. 4, p. 309–318, 1998.
- 107 JONES, R. Local density functional calculations of the structure and vibratory modes of the substitutional carbon impurity in silicon. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, IOP Publishing, v. 20, n. 28, p. L713, 1987.
- 108 GUIFO, S. B. O. et al. Effects of carbon impurities on the performance of silicon as an anode material for lithium ion batteries: An ab initio study. *AIP Advances*, AIP Publishing LLC, v. 12, n. 3, p. 035315, 2022.
- 109 ZHOU, Y. et al. Influence of carbon source on microstructural and mechanical properties of high-performance reaction-bonded silicon carbide. *Materials*, MDPI, v. 15, n. 15, p. 5250, 2022.

- 110 YAŞAR, Z. A.; HABER, R. A. Effect of carbon addition and mixture method on the microstructure and mechanical properties of silicon carbide. *Materials*, Mdpi, v. 13, n. 17, p. 3768, 2020.
- 111 JASTRZEBSKI, L. et al. The effect of nitrogen on the mechanical properties of float zone silicon and on ccd device performance. *Journal of the Electrochemical Society*, IOP Publishing, v. 134, n. 2, p. 466, 1987.
- 112 SUMINO, K. et al. Effects of nitrogen on dislocation behavior and mechanical strength in silicon crystals. *Journal of applied physics*, American Institute of Physics, v. 54, n. 9, p. 5016–5020, 1983.
- 113 WANG, G. et al. Mechanical strength of nitrogen-doped silicon single crystal investigated by three-point bending method. *Physica B: Condensed Matter*, Elsevier, v. 308, p. 450–453, 2001.
- 114 YUAN, S.; YANG, D. Nitrogen impurity in crystalline silicon. *Handbook of photovoltaic silicon*, Springer, p. 463–494, 2019.
- 115 MITCHELL, J. et al. Nitrogen- implanted silicon. ii. electrical properties. *Journal of Applied physics*, American Institute of Physics, v. 46, n. 1, p. 335–343, 1975.
- 116 LEE, M. et al. Effects of phosphorus doping and postgrowth laser annealing on the structural, electrical, and chemical properties of phosphorus-doped silicon films. *ACS Applied Electronic Materials*, ACS Publications, v. 1, n. 3, p. 288–301, 2019.
- 117 ZENG, Z. et al. Effects of heavy phosphorus-doping on mechanical properties of czochralski silicon. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 107, n. 12, p. 123503, 2010.
- 118 PI, X. Doping silicon nanocrystals with boron and phosphorus. *Journal of Nanomaterials*, Hindawi, v. 2012, 2012.