

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS**

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS  
DE NANOTUBOS MISTOS DE SILÍCIO-GERMÂNIO**

**MONOGRAFIA**

**Eduardo Fuzer Rosso**

**Santa Maria, RS, Brasil 2008**

# **PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DE NANOTUBOS MISTOS DE SILÍCIO-GERMÂNIO**

**por**

**Eduardo Fuzer Rosso**

Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado em Física do Centro de  
Ciência Naturais e Exatas, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM,  
RS), com requisito para a obtenção do grau de **Bacharel em Física**.

Orientador: **Prof. Rogério J. Baierle**

**Santa Maria, RS, Brasil  
2008**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,  
a prova a Monografia de Graduação em Física

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DE NANOTUBOS  
MISTOS DE SILÍCIO-GERMÂNIO**

elaborada por  
**Eduardo Fuzer Rosso**

como requisito parcial para obtenção do grau de  
**Bacharel em Física**

**COMISSÃO EXAMINADORA:**

---

**Rogério J. Baierle, Dr.**  
(Presidente/Orientador)

---

**Marcos Antonio Villetti, Dr. (UFSM)**

---

**Débora Regina Roberti, Dr. (UFSM)**

Santa Maria, 31 de janeiro de 2008

Aos meus pais, por sempre me apoiarem nas horas difíceis.

## AGRADECIMENTOS

- Ao Professor Rogério J. Baierle, por sua dedicação e paciência ao me orientar;
- As minhas irmãs, por entender e ajudarem nas horas difíceis;
- Aos colegas do laboratório de estrutura eletrônica dos materiais;
- Aos colegas de graduação.

## RESUMO

Monografia

Curso de Bacharelado em Física  
Centro de Ciências Naturais e Exatas  
Universidade Federal de Santa Maria

### **PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DE NANOTUBOS MISTOS DE SILÍCIO-GERMÂNIO**

AUTOR: EDUARDO FUZER ROSSO

ORIENTADOR: ROGÉRIO J. BAIERLE

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 31 de janeiro de 2008.

O objetivo deste trabalho é realizar um estudo das propriedades estruturais e eletrônicas de nanotubos mistos de silício germânio (SiGe). Este estudo teórico foi realizado utilizando dois diferentes métodos: um envolvendo simulações de Monte Carlo e o outro cálculos de primeiros princípios dentro do formalismo do funcional da densidade. Os cálculos utilizando a simulação de Monte Carlo foram realizados com o auxílio do potencial empírico de Tersoff e trabalhamos no *ensemble* canônico (NVT). Para os cálculos de primeiros princípios utilizamos o código computacional SIESTA que resolve as equações de Kohn-Sham de maneira autoconsistente e para o termo de troca-correlação usamos a aproximação da densidade local. Consideramos dois tipos de nanotubos de SiGe: um *zigzag* (10,0) e outro *armchair* (6,6). Calculamos as principais propriedades dos nanotubos sem defeitos e quando defeitos do tipo antisítios e impurezas estão presentes. Nossos resultados apresentam que para nanotubos sem defeitos os dois métodos fornecem resultados similares. Por outro lado, no caso de defeitos obtivemos uma diferença nos resultados. Esta diferença é explicada pelo fato que usando procedimentos de cálculos de primeiros princípios conseguimos obter a reconstrução da estrutura ao redor do defeito, enquanto que com cálculo empírico isto não é facilmente obtido, pois o potencial é parametrizado levando em consideração estruturas sem defeitos. Os resultados de primeiros princípios apresentam que antisítios possuem baixa energia de formação e não modificam as propriedades eletrônicas dos nanotubos. No caso de vacâncias as energias de formação são mais altas e uma drástica modificação nas propriedades eletrônicas é observada. Comparando os resultados das energias de formação destes defeitos com os mesmos defeitos em outros nanotubos de carbono e nitreto de boro, observamos que as energias de formação dos defeitos em nanotubos de SiGe são menores, indicando a provável ocorrência dos defeitos.

Palavras-chaves: nanotubo; simulação de monte carlo; densidade funcional

## **ABSTRACT**

Monograph

Curso de Bacharelado em Física  
Centro de Ciências Naturais e Exatas  
Universidade Federal de Santa Maria

### **ELECTRONIC AND STRUCTURAL PROPERTIES OF THE MIXED SILICON GERMANIUM NANOTUBES**

**AUTHOR: EDUARDO FUZER ROSSO**

**ADVISER: ROGÉRIO J. BAIERLE**

Santa Maria, january 31<sup>th</sup> 2008

The aim of this work is perform a study about the electronic and structural properties of the mixed silicon germanium (SiGe) nanotubes. This study was performed using two different methods: one through Monte Carlo simulations and the other using first principles calculations within the density functional formalism. For the Monte Carlo simulations we used the empirical Tersoff potential and for the first principle we used the SIESTA code by solving the Khon-Sham equation in the self consistent form. The calculations were performed for two different SiGe nanotubes: the zigzag (10,0) and the armchair (6,6). We have calculated the main nanotubes properties for non defective nanotubes and when defect such as antisites and vacancies are present. Our results present that the calculated properties for the non defectives nanotubes are well reproduced using the two different methods. By the other hand, when defects are present, different results were obtained. That difference can be explained owing the fact that using first principle calculations the geometry reconstruction around the defect is easily obtained. However, due the fact that for the empirical potential, the parameters were obtained considering non defective systems a geometry reconstruction was not observed. Our result present that antisites have low formation energies and do not change the SiGe nanotube electronic properties. However, vacancies have higher and the SiGe nanotube electronic properties are strongly modified by the presence of the vacancies. Comparatively with carbon and boron nitride nanotubes this defects present lower formation energies, indicating that they probably will by found in synthesized SiGe nanotubes.

Keywords: nanotubes; monte carlo simulation; density functional

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>8</b>
<b>1.2 Descrição Geral de Nanotubos</b>	<b>8</b>
<b>1.2 Algumas Propriedades dos Nanotubos</b>	<b>11</b>
<b>2 METODOLOGIA</b>	<b>13</b>
<b>2.1 Método de Simulação de Monte Carlo</b>	<b>13</b>
<b>2.2 Potencial Interatômico de Tersoff</b>	<b>16</b>
<b>2.3 Cálculos de Primeiros Princípios</b>	<b>20</b>
2.3.1 Solução da Parte Eletrônica	21
<b>2.4 Teoria do Funcional da Densidade</b>	<b>23</b>
2.4.1 As Equações de Kohn-Sham	25
2.4.2 Termo de troca e correlação: Aproximação da Densidade Local (LDA)	27
2.4.3 Funções Base: Método LCAO e Código Computacional SIESTA	28
<b>3 RESULTADOS</b>	<b>32</b>
<b>3.1 Resultados Usando DFT</b>	<b>32</b>
3.1.1 Defeito do tipo Antisítios	37
3.1.2 Defeito do tipo Vacância	41
<b>3.2 Resultados usando simulação MC</b>	<b>44</b>
<b>4 CONCLUSÕES</b>	<b>47</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>49</b>



# 1 INTRODUÇÃO

Neste trabalho estudamos as principais propriedades estruturais e eletrônicas de nanotubos mistos de Silício e Germânio (SiGe) na estequiometria 1:1. Antes de apresentarmos estes nanotubos faremos um breve relato do que são nanotubos, das suas principais propriedades e aplicações.

## 1.2 Descrição Geral de Nanotubos

Nanotubos, em geral, são moléculas cilíndricas com diâmetros da ordem de nanometro ( $10^{-9}$  m) e comprimentos de alguns micrômetros ( $10^{-6}$  m). Foram observados em 1991 por Sumio Iijima [1] na NEC em Tsukuba, Japão. Utilizando técnicas de microscopia eletrônica, Iijima realizou experimentos de descarga em arco para a produção de *fullerenos*, onde apresentava estruturas tubulares concêntricas com diâmetros da ordem de nanômetro. Estas estruturas foram denominadas de nanotubos de carbono de camadas múltiplas (Multiwalled Carbon Nanotube - MWNT)

Em 1993, Iijima juntamente com Donald Bthume [2,3] e colaboradores na parte da IBM localizado no centro de Pesquisas Almaden nos USA, com o uso de catálise à base de metal de transição, sintetizarão nanotubos de uma camada única (Single Walled Nanotube - SWNT). Desde então um grande número de trabalhos sobre nanotubos vem sendo desenvolvido com o objetivo de melhorar as técnicas de produção e caracterização dos nanotubos, assim como estudar as propriedades dos nanotubos.

Os SWNTs podem ser obtidos da molécula do carbono-60 ( $C_{60}$  os buckyballs) ao adicionar cinturões de átomos ou então enrolando-se uma folha bidimensional cortada a diferentes ângulos com relação a uma rede hexagonal. O ângulo determinará a helicidade, também chamada de quiralidade, que por sua vez determinará as propriedades eletrônicas do material resultante, podendo os nanotubos apresentar características metálicas ou de semicondutores, dependendo apenas do ângulo quiral e do diâmetro do nanotubo. Assim, os nanotubos recebem a denominação: *armchair* para descrever os SWNT (n,n) com características metálicas e *zigzag* (n,0) para os tubos com características semicondutoras. Nanotubos (n,m), com  $n \neq m$  e  $m \neq 0$  são denominados quirais, sendo que os nanotubos *armchair* e *zigzag* são aquirais.

Um nanotubo de carbono de uma única camada é uma molécula cilíndrica feita de uma camada singular de carbonos ligados entre si em configuração  $sp^2$ . O nanotubo de carbono de parede única pode ser descrito como uma folha de grafeno enrolada numa forma cilíndrica, da forma que a estrutura pode ser considerada unidimensional com simetria axial. Na maioria das vezes, o tubo tem uma conformação espiral, denominada quiralidade. Na quiralidade, os vetores e grandezas necessárias podem ser derivados a partir de um único vetor, chamado vetor quiral. Na figura 1.1 é apresentado uma folha de grafeno que contém os vetores e os ângulos que irão fornecer as características do nanotubo.

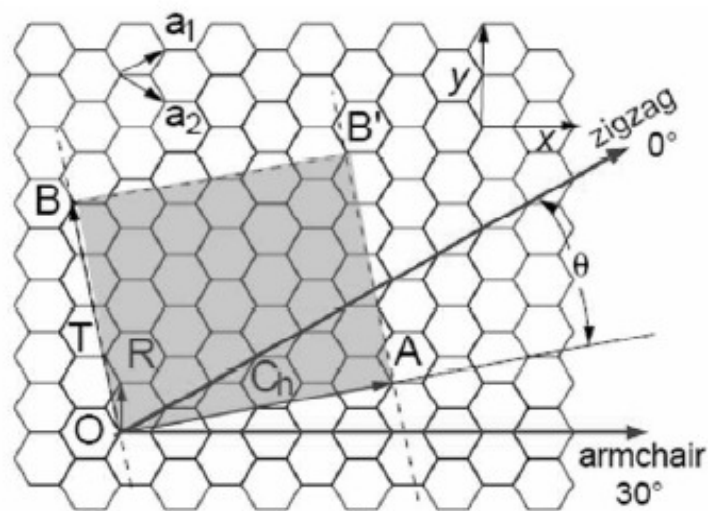


Figura 1.1 - Rede hexagonal não enrolada para a formação de um nanotubo de carbono.

Podemos definir o vetor quiral  $OA$  que descreve a circunferência do tubo, temos

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \equiv (n, m) \quad (1.1)$$

onde  $n$  e  $m$  são os números inteiros e  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  são os vetores unitários da rede hexagonal. Conectando os pontos cristalográficos  $O$  com  $A$  e  $B$  com  $B'$ , uma parte da estrutura de um nanotubo é obtida. O vetor  $\vec{OB}$  descreve a direção do eixo do tubo, denominado de vetor de translação  $\vec{T}$ . O nanotubo pode ser também definido através do diâmetro e do ângulo quiral  $\theta$ , representado entre o vetor primitivo  $\vec{a}_1$  e o vetor quiral  $\vec{C}_h$  indicado na figura 1.1, da mesma figura temos, que usando a não ortogonalidade dos vetores primitivos, obtemos

$$\cos \theta = \frac{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}{|\vec{C}_h| |\vec{a}_1|} = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \quad (1.2)$$

e o diâmetro do nanotubo  $d$  é descrito pela equação:

$$d = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi} \quad (1.3)$$

onde  $a$  é o parâmetro da rede hexagonal, que é dada por 2,46 Å. Assim, podemos distinguir duas configurações para os nanotubo: um tubo definido pelo vetor quiral  $(n, n)$  ou  $\theta = 0^\circ$  e chamado *zigzag* e outro definido por  $(n, 0)$  ou  $\theta = 30^\circ$  que é um nanotubo do tipo *armchair*. Todos os outros formados com ângulos quiral entre  $0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$  são chamados de nanotubos quirais ou mistos. Exemplos destas estruturas são representadas na figura 1.2

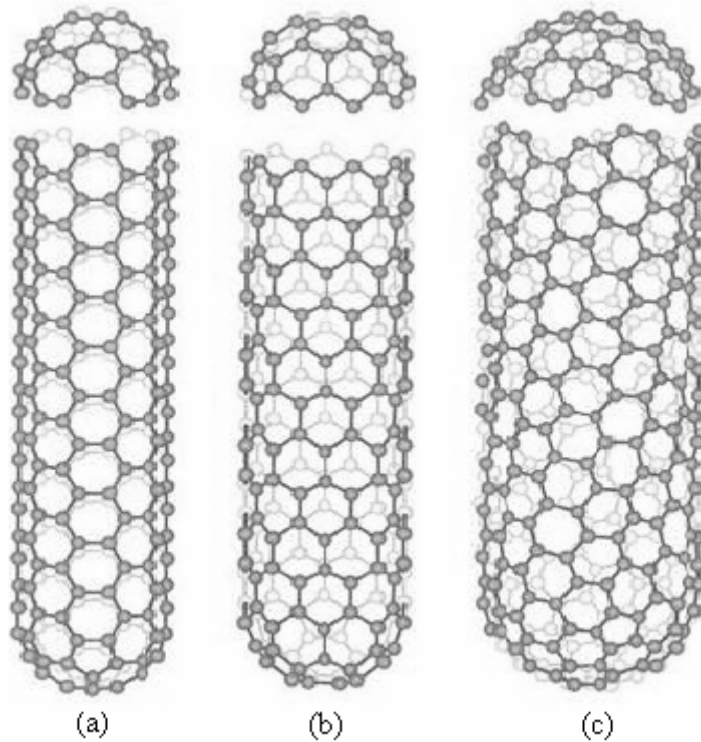


Figura 1.2 - (a) nanotubo armchair; (b) nanotubo zigzag; (c) nanotubo quiral ou misto.

## 1.2 Algumas Propriedades dos Nanotubos

Considerando as propriedades mecânicas, os nanotubos estão entre os materiais mais flexíveis e resistentes. Devido a sua geometria hexagonal, as fortes ligações carbono-carbono e o módulo de Young (da ordem de 1.25 TPa), os nanotubos resistem a tensões bem maiores do que as aplicadas no aço.

Para examinarmos as características dos nanotubos, descreveremos a estrutura do grafite, que é um sólido em três dimensões que se cristaliza em uma rede hexagonal de átomos de carbono. A distância entre os átomos primeiros vizinhos num plano é  $d_{C-C} = 1,42\text{Å}$  que é menor que a separação interplanar de  $3,35\text{Å}$ . Desta maneira pode-se considerar o grafite composto basicamente de folhas de grafeno no plano (x,y) com pouca interação entre eles. Na Fig 1.3 temos uma célula unitária da rede de Bravais ou célula de Wigner-Seitz e a correspondente rede recíproca, primeira zona de Brillouin, de folha de grafeno.

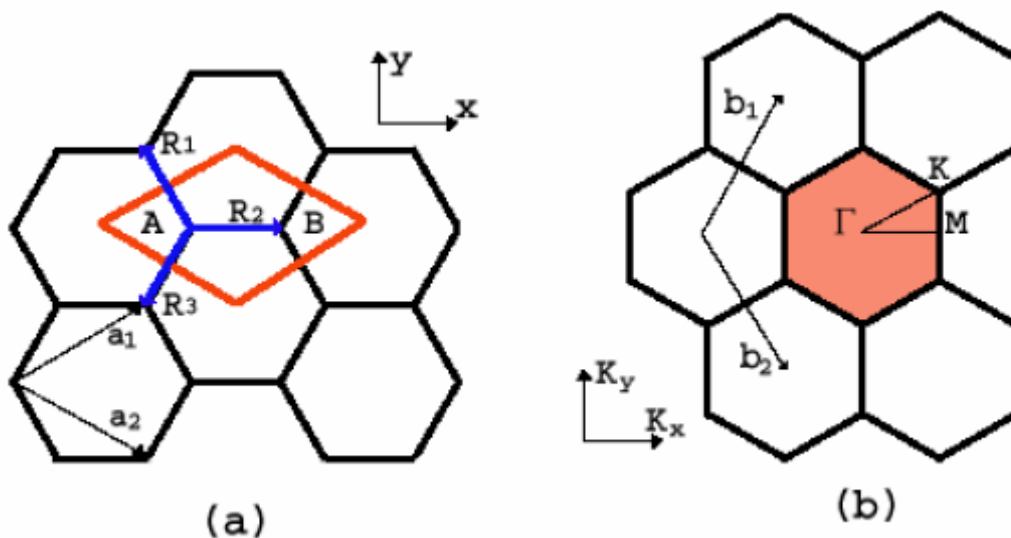


Figura 1.3 - Rede Hexagonal, vetores primitivos e células unitárias (a) no espaço real e (b) no espaço recíproco.

A figura 1.3 representa (a) a célula unitária e (b) a zona de Brillouin do grafeno bidimensional, onde são mostradas com um losango e um hexágono, respectivamente. Temos também na figura 1.3 os vetores primitivos  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  da rede de Bravais no espaço real e  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$  são os vetores primitivos da rede recíproca. Os vetores primitivos da rede de Bravais podem ser expressos como:

$$\vec{a}_1 = \left( \frac{\sqrt{3}}{2} a, \frac{a}{2} \right), \vec{a}_2 = \left( \frac{\sqrt{3}}{2} a, -\frac{a}{2} \right) \quad (1.4)$$

onde  $a = 1,42 \text{ \AA} \times \sqrt{3} = 2,46 \text{ \AA}$ , é a constante de rede do grafeno. Correspondentes a vetores da rede recíproca são dados por:

$$\vec{b}_1 = \left( \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right), \vec{b}_2 = \left( \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a} \right) \quad (1.5)$$

com uma constante de rede do espaço recíproco de  $\frac{4\pi}{\sqrt{3}a}$ . A direção dos vetores  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$  da

rede recíproca sofre uma rotação de  $90^\circ$  em relação aos vetores  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  da rede hexagonal do espaço real, indicado na figura 1.3. Na figura 1.3 (b) o hexágono representa a primeira zona de Brillouin que contém os pontos  $\Gamma$ ,  $K$  e  $M$  que são o centro, o vértice e o centro da aresta, respectivamente. Estes são os pontos de mais alta simetria do hexágono. A simetria destes pontos irá influenciar nas propriedades eletrônicas dos nanotubos que são construídos por folhas de grafeno enroladas.

O nosso trabalho tem por objetivo realizar um estudo das propriedades do nanotubos de SiGe. A escolha deste sistema foi que recentemente um grupo de cientista da IBM e do Instituto de Tecnologia da Geórgia nos Estados Unidos conseguiram fazer um chip funcionar a 500GHz, sendo que os chips atuais funcionam a pouco mais de 4GHz. Esta demonstração foi realizada utilizando os transistores de silício-germânio (SiGe). Portanto, a proposta deste trabalho é a realização de cálculos de primeiros princípios e também empíricos (probabilísticos) em nanotubo de SiGe, analisando o tubo sem defeito e com defeito.

## 2 METODOLOGIA

Neste trabalho utilizamos dois métodos, que são o método probabilístico de Monte Carlo e a Teoria do Funcional da Densidade. A vantagem de utilizarmos estes dois métodos está no fato de aprendermos mais sobre os diversos métodos de simulação e também de podermos comparar resultados utilizando dois procedimentos de cálculo. Os métodos estão apresentados a seguir.

### 2.1 Método de Simulação de Monte Carlo

Neste capítulo faremos uma descrição sobre a simulação de Monte Carlo, aplicando um potencial empírico de Tersoff, para estudar o comportamento das estruturas de uma nanotubo misto de silício e germânio (SiGe). Na simulação Monte Carlo as quantidades termodinâmicas são determinadas como médias no espaço configuracional do sistema. A amostragem deste espaço pode ser realizada utilizando-se o algoritmo de Metropolis.

O método de simulação de Monte Carlo (MC) é muito utilizado para investigar o comportamento estatístico de sistemas de muitos corpos. Este método foi desenvolvido no final da Segunda Guerra Mundial por von Neumann, S. Ulan e N. Metropolis para a simulação de problemas de natureza probabilística relacionados com o coeficiente de difusão de nêutrons em materiais. O método MC possibilita que um determinado problema matemático seja resolvido por associação às amostras de um experimento estocástico. Essas amostras são obtidas através da geração de números aleatórios. Com o surgimento dos computadores com base em circuitos integrados, o método de Monte Carlos passou a ser utilizado em grande escala para estudar sistemas formados por um grande número de partículas.

O algoritmo mais utilizado no MC é conhecido como método de Metropolis que foi apresentado por Nicolas Metropolis, Rosenbluth e Teller [4] em 1953 para estudar o comportamento estatístico de gases. Essa técnica tem como objetivo gerar uma trajetória no espaço das configurações, representando uma amostra do *ensemble* estatístico escolhido.

O método MC pode ser aplicado à sistemas que se encontra a temperaturas diferentes de zero onde a energia em função das coordenadas atômicas é conhecida e dada por:

$$U(\vec{R}) = \sum_{i < j} V_{ij} \quad (2.1)$$

onde  $V_{ij}$  apresenta a interação entre pares de partículas.

Utilizando o algoritmo de Metrópolis geramos uma nova configuração para o sistema a partir de uma configuração inicial. Portanto, dado uma configuração  $\vec{R}_i$  ( $i=1,\dots,N$ ) para os  $N$  de átomos do sistema envolvidos num volume  $V$  fixo, o algoritmo de MC consiste nas seguintes operações:

1. Gerar um número aleatório associado a um deslocamento  $d\vec{R}_i$ , com amplitude máxima  $|d\vec{R}_i| < d\vec{R}_{\max}$ , que, quando aplicado ao átomo  $i$ , desloca o mesmo para a posição  $\vec{R}'_i = \vec{R}_i + d\vec{R}_i$ ;
2. Calcular a diferença de energia potencial do sistema com o átomo  $i$  nas coordenadas dadas por  $\vec{R}'_i$  e  $\vec{R}_i$ :  $\Delta U = U(\vec{R}'_1, \dots, \vec{R}'_i, \dots, \vec{R}'_N) - U(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_i, \dots, \vec{R}_N)$ ;
3. Se  $\Delta U < 0$ , aceitar o movimento do átomo  $i$ , porém  $\Delta U > 0$  pode-se ou não ser aceito o movimento. O método de Metrópolis aceitará o movimento com uma probabilidade  $p = \exp(\Delta U / \kappa_B T)$ , onde  $\kappa_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura absoluta;
4. Repetir os passos de 1 a 3 para os  $N$  átomos do sistema até atingir o equilíbrio termodinâmico;
5. Repetir o procedimento de 1 a 4, tantas vezes quanto for necessária, para que as médias termodinâmicas das variáveis do sistema possam se obtidas.

Através dos passos descritos acima observamos que se a variação da energia potencial for positiva, a nova configuração será aceita com uma probabilidade  $p$ . Esta probabilidade de transição  $p$  é obtida através de informações a respeito dos pesos relativos das diferentes configurações do sistema com relação a uma temperatura  $T$ . Mais precisamente, a probabilidade de transição  $p$  é obtida através da condição de balanceamento detalhado, a qual afirma que o produto das coordenadas de uma configuração de partida ( $r_1$ ) pela probabilidade do sistema efetuar uma transição para outra configuração (coordenadas  $r_2$ ),  $p_{12}$ , deve ser igual ao produto das coordenadas da configuração de chegada pela probabilidade do sistema estar nesta configuração e retornar a configuração de partida,  $p_{21}$ , ou seja,

$$r_1 p_{12} = r_2 p_{21} \quad (2.2)$$

Para o *ensemble* canônico, a probabilidade de o sistema estar numa determinada configuração é dada pelo fator de Boltzmann

$$r = Z^{-1} \exp\left[-\frac{U}{k_B T}\right], \quad (2.3)$$

onde  $U$  é a energia do sistema,  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura do sistema e  $Z$  é a função de partição. A condição de balanceamento detalhado, equação (2.2), fica

$$Z^{-1} \exp\left[-\frac{U_1}{\kappa_B T}\right] p_{12} = Z^{-1} \exp\left[-\frac{U_2}{\kappa_B T}\right] p_{21}. \quad (2.4)$$

Assim, temos que a probabilidade de transição é dada por

$$p = \frac{p_{12}}{p_{21}} = \exp\left[-\frac{\Delta U}{\kappa_B T}\right]. \quad (2.5)$$

Um número aleatório  $\xi$  é gerado, entre 0 e 1, que será comparado com a probabilidade relativa de transição  $p$ . Se  $\xi$  for maior ou igual a  $p$ , a nova configuração é descartada, se  $\xi$  for menor que  $p$ , a nova configuração é aceita.

Portanto, temos que:

$$\begin{aligned} \Delta U < 0, & \text{ aceito} \\ \Delta U > 0, & \text{ aceito se } 0 < \xi \leq p \end{aligned} \quad (2.6)$$

Na figura (2.1) temos um esquema de aceitação e rejeição do algoritmo de Metrópolis. O parâmetro que fortemente influencia as propriedades do sistema no equilíbrio é a amplitude do movimento aleatório  $dr_{\max}$ . Quando  $dr_{\max}$  for pequeno, as variações de energia devido ao movimento aleatório serão pequenas, logo a maioria desses movimentos aleatórios serão pequenos, assim a maioria desses movimentos serão aceitos. Já se  $dr_{\max}$  for grande, as variáveis de energia devido o movimento aleatório serão grandes, logo a maioria desses movimentos serão rejeitados. Dessa forma precisamos atribuir valores para  $dr_{\max}$  de acordo com algum critério. Usualmente o procedimento utilizado nesse caso é procurar manter a razão entre o número de movimentos aceitos e o número de movimentos rejeitados em torno de 50%. Algumas informações sobre o método MC são importantes. A 0 K somente os movimentos com  $\Delta U < 0$  serão aceitos, correspondendo assim a um processo de otimização de geometria. Para  $T > 0$ , quando maior a temperatura, maior será a probabilidade de que os



átomos realizem movimentos para regiões de maior energia potencial, ou seja, maior a probabilidade das ligações químicas serem rompidas.

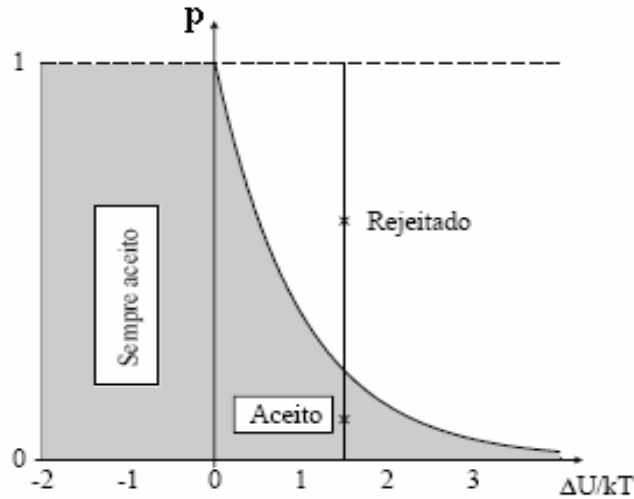


Figura 2.1 - Ilustração da região de aceitação e rejeição do algoritmo de Metrópolis.

Portanto, esse é o algoritmo MC para o “ensemble” canônico (NVT). Já para o *ensemble* das pressões (NPT), onde a pressão é constante, realizamos também variações aleatórias no volume, sendo que  $V' = V + dV$ , a probabilidade de se aceitar o movimento atômico e a variação do volume é dada por  $p = \exp(-\Delta H/k_B T)$ , onde  $H$  é a entalpia do sistema que é representada por  $H = U - PV$ . Análogo a isso, pode-se utilizar o método MC nos “ensembles” ( $\mu V T$ ) e ( $\mu P T$ ) sendo  $\mu$  o potencial químico.

Uma vez definido o método de procura pela configuração de equilíbrio, o que necessitamos é um método confiável para o cálculo da energia das configurações do sistema. No nosso trabalho procuramos por um método que fosse acessível computacionalmente, mas ao mesmo tempo apresenta-se uma confiança razoável. Decidimos por utilizar o potencial empírico de Tersoff pois como é bem conhecido na literatura este fornece excelentes resultados para estruturas cristalinas e moleculares envolvendo os átomos de Si e Ge.

## 2.2 Potencial Interatômico de Tersoff

Considerando um sistema de  $N$  partículas interagindo, a energia potencial pode ser expressa em uma série que contém contribuição de uma, duas, três ou mais partículas:

$$V(\vec{\mathcal{R}}) = \sum_i V_1(\vec{r}_i) + \sum_i V_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_{i < j < k} V_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots + V_N(\vec{\mathcal{R}}) \quad (2.7)$$

onde  $\vec{\mathcal{R}}$  é o conjunto das posições das partículas,  $r_i$  é a posição da  $i$ -ésima partícula e  $V_m$  ( $m=1,\dots,N$ ) é o potencial de  $m$ -partícula. O dois primeiro termos correspondem à interação de uma partícula com um potencial externo e a interação entre duas partículas (potencial de pares), respectivamente. O terceiro termo, potencial de três corpos, descreve o sistema covalente e assim podemos associar outras características aos demais termos, porém dentro da nossa aproximação estaremos usando somente interação de 3 partículas.

Da mecânica quântica temos que quanto mais vizinhos um átomo possui, mais fracas são as ligações deste átomo com os átomos vizinhos. Portanto, a molécula diatômica é o arranjo atômico mais estável, pois a energia de ligação diminui satisfatoriamente com o aumento da coordenação. Porém, se a energia de ligação variar pouco com o número de coordenação, a estrutura com menor energia será aquela que maximizar o número de coordenação. Os elementos que melhor seguem este caso são os elementos metálicos com estruturas compactas.

A ordem de ligação depende da geometria do meio, seria conveniente incluir explicitamente no potencial uma ordem de ligação dependente do meio. Portanto, Tersoff desenvolveu uma expressão para um potencial composto da soma de um termo repulsivo com outro atrativo, ambos sendo potenciais de dois corpos. Este tipo de potencial é chamado de “*bonder order*”, onde o termo responsável pela ligação química é escrito por uma função do número de vizinhos. Assim, a energia do sistema e o potencial interatômico têm a fórmula

$$E = \sum_i^N E_i = \frac{1}{2} \sum_i V_{ij}, \quad (2.8)$$

sendo

$$V_{ij} = f_c(r_{ij})[a_{ij}f_R(r_{ij}) + b_{ij}f_A(r_{ij})]. \quad (2.9)$$

Onde, temos que,  $V_{ij}$  é a energia de ligação entre os átomos  $i$  e  $j$ ,  $r_{ij} = \left| \vec{r}_{ij} \right|$  é a distância entre o átomo de índice  $i$  e o átomo de índice  $j$ ,  $f_c$  é uma função de corte,  $f_R$  é uma função decrescente (potencial repulsivo),  $f_A$  é uma função crescente (potencial atrativo) e  $a_{ij}$  e  $b_{ij}$  são coeficientes dependentes do número de coordenadas e do ângulo de ligação “*bonder order*”.

A função de corte,  $f_c$ , assume a forma,

$$f_c = \begin{cases} 1 & \text{para } r \leq R \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos \left[ \pi \frac{r-R}{S-R} \right], & R \leq r \leq S \\ 0 & \text{para } r \geq S \end{cases} \quad (2.10)$$

A expressão com esta forma deve ser contínua e derivável. Os parâmetros  $R$  e  $S$  serão especificados a seguir.

As funções  $f_A$  e  $f_R$  são expressas em termos de funções exponenciais e apresentam a característica universal para a descrição de uma de ligação interatômica. Temos:

$$f_R(r) = A \exp(-\lambda r) \quad (2.11)$$

$$f_A(r) = -B \exp(-\mu r), \quad (2.12)$$

sendo  $A, B, \mu$  e  $\lambda$  constantes ajustáveis. Para o parâmetro  $a_{ij}$  usou-se valor 1 e  $b_{ij}$  tem a forma,

$$b_{ij} = (1 + \beta^n \zeta_{ij}^n)^{-1/2n} \quad (2.13)$$

onde  $\beta$  e  $n$  são parâmetros e  $\zeta_{ij}$  é uma variável que expressa o número de coordenadas efetivas :

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i \neq j} f_c(r_{ij}) g(\theta_{ijk}), \quad (2.14)$$

sendo  $g(\theta_{ijk})$  uma função inserida para otimizar o ângulo de ligação  $\theta_{ijk}$  entre os átomos  $i, j$  e  $k$ , é expressa como

$$g(\theta) = 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{\left[ d^2 + (h - \cos \theta)^2 \right]}, \quad (2.15)$$

onde  $h$  é o cosseno do ângulo otimizado a ligação,  $d$  ajusta a sensibilidade da dependência da energia de ligação com o ângulo e  $c$  proporcional a amplitude da dependência angular.

Considerando agora a interação entre elementos químicos diferentes com parâmetros conhecidos, os parâmetros de escala  $\lambda, \mu, A, B, R$  e  $S$  são substituídos pelas médias,

$$\lambda_{ij} = \frac{(\lambda_i + \lambda_j)}{2}; \quad (2.16)$$

$$\mu_{ij} = \frac{(\mu_i + \mu_j)}{2}; \quad (2.17)$$

$$A_{ij} = (A_i A_j)^{\frac{1}{2}}; \quad (2.18)$$

$$B_{ij} = (B_i B_j)^{\frac{1}{2}}; \quad (2.19)$$

$$R_{ij} = (R_i R_j)^{\frac{1}{2}}; \quad (2.20)$$

$$S_{ij} = (S_i S_j)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.21)$$

Cujos valores individuais são parametrizadas para cada átomo específico e, portanto uma vez efetuado a parametrização de um átomo os parâmetros são universais para este átomo e não mais irá depender do ambiente onde se encontra. Isto significa que os parâmetros do Si são sempre os mesmos não importando se este estiver ligado a outro Si ou a um Ge num sólido, molécula ou outra estrutura similar.

Também se introduz um termo de interação heteropolar  $\chi_{ij}$  fortalecendo ou enfraquecendo a ligação. Para o átomo de mesma espécie o parâmetro  $\chi_{ij}$  é normalmente feito igual a um. No caso com ligações entre átomos diferentes  $\chi_{ij}$  é ajustado para que o tamanho e a energia de ligação fiquem bem representados, assim ele surge na expressão do “*bonder order*”.

$$b_{ij} = \chi_{ij} (1 + \beta^n \zeta_{ij}^n)^{-1/2n}. \quad (2.22)$$

Portanto, com alguns critérios físicos ajusta-se o conjunto de parâmetros que determinará a qualidade e aplicabilidade do potencial construído. Assim, o potencial de Tersoff realiza com razoável precisão quantidade expressiva de propriedades, tais como: constantes elásticas, curva de dispersão, energia de difusão, energia de “*stress*” e outras.

A tabela abaixo apresenta os parâmetros para o Si e Ge obtidos por Tersoff e que foram utilizados no nosso trabalho.

Tabela 2.1 – Parâmetros para o Si e Ge obtidos por Tersoff.

Parâmetros	Si	Ge
A (eV)	$1,8308 \times 10^3$	$1,769 \times 10^3$
B (eV)	$4,7118 \times 10^2$	$4,19231,769 \times 10^2$
$\lambda$ (Å <sup>-1</sup> )	2,4799	2,4451
$\mu$ (Å <sup>-1</sup> )	1,7322	1,7047
$\beta$	$1,1000 \times 10^{-6}$	$9,01661,769 \times 10^{-7}$
$n$	$7,8734 \times 10^{-1}$	$7,56271,769 \times 10^{-1}$

$c$	$1,0039 \times 10^5$	$1,06431,769 \times 10^5$
$d$	$1,6217 \times 10^1$	$1,5652 \times 10^1$
$h$	$-5,9825 \times 10^{-1}$	$-4,3884 \times 10^{-1}$
$R$ (Å)	2,7	2.8
$S$ (Å)	3,0	3.1

Uma vez escolhido o potencial, apliquemos este par ao estudo da estabilidade e propriedades estruturais dos nanotubos de SiGe. Nossos resultados serão apresentados no capítulo seguinte.

Como podemos perceber o potencial empírico de Tersoff não fornece nenhuma informação acerca das propriedades eletrônicas que são muito importantes para a descrição de um nanotubo. Para estudar as propriedades eletrônicas usamos cálculos de primeiros princípios. Uma das vantagens de se utilizar dois métodos é que poderemos comparar os resultados obtidos. A seguir descreveremos sucintamente o método de primeiros princípios utilizado.

### 2.3 Cálculos de Primeiros Princípios

Um sistema eletrônico é fundamentalmente um sistema quântico de muitos corpos. Até o presente momento não existe física que descreva completamente um sistema como este, porém aproximações com fundamentos bem estabelecidos auxiliam na descrição dos fenômenos físicos que na maioria das vezes são confirmados experimentalmente.

Como se trata de um problema quântico (em geral não relativístico), devemos resolver a equação de Schrödinger para muitas partículas, que pode ser escrita da forma

$$H\Phi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Phi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.23)$$

onde  $H$  é o operador Hamiltoniano (em unidades atômicas) e  $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  a função de onda de muitas partículas,  $\mathbf{r}$  as coordenadas eletrônicas e  $\mathbf{R}$  as coordenadas nucleares. O Hamiltoniano é dado por

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A} - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i \sum_{\substack{j \\ j < i}} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_A \sum_{\substack{B \\ B < A}} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.24)$$

onde os termos do lado direito representam, respectivamente, a energia cinética dos elétrons  $T_e(\vec{r})$ , a energia cinética dos núcleos  $T_N(\vec{R})$ , o potencial de interação entre elétrons e núcleo (atrativo), o potencial de interação entre elétrons (repulsivo) e o potencial de interação entre os núcleos.

A equação (2.24) está longe de apresentar uma solução analítica. Para a descrição do sistema, em geral, utiliza-se a aproximação de Born-Oppenheimer que desacopla o movimento eletrônico do movimento dos núcleos. Esta aproximação é bastante razoável, pois como sabemos a massa dos núcleos é no mínimo 1.840 vezes maior que a massa de um elétron. Assim a aproximação de Born-Oppenheimer (também conhecida como aproximação adiabática) considera que os elétrons se adaptam “instantaneamente” as posições nucleares. Isto faz com que do “ponto de vista” dos elétrons os núcleos podem ser considerados como estando em posições fixas. Com esta aproximação a função de onda fica descrita como:

$$\Phi(\vec{r}, \vec{R}) = \Omega(\vec{R}) \cdot \Psi(\vec{r}) \quad (2.25)$$

Onde  $\Psi$  é a função de onda da parte eletrônica e  $\Omega$  a função de onda da parte nuclear. Para a parte eletrônica as coordenadas nucleares são apenas parâmetros (posições dos núcleos) e não variáveis. Simplificação similar ocorre para a parte nuclear.

A parte nuclear obedece à equação

$$H_{nuc} \Omega(\vec{R}) = E_{nuc} \Omega(\vec{R}) \quad (2.26)$$

cujo a Hamiltoniano nuclear é dado por

$$H_{nuc} = -\sum \frac{\nabla_A^2}{2M_A} + \sum_A \sum_{\substack{B \\ B < A}} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + E_{el}(\vec{R}) \quad (2.27)$$

Podemos perceber que para a descrição do problema nuclear é necessário que conheçamos a energia eletrônica, que por sua vez é obtida da solução do problema da parte eletrônica:

$$H_{el} \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E_{el} \Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.28)$$

### 2.3.1 Solução da Parte Eletrônica

Usando a aproximação adiabática, o Hamiltoniano eletrônico fica:

$$H_{el} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_A \sum_i \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_i \sum_{j<i} \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.29)$$

A solução do problema eletrônico, equação (2.28), está longe de ser um problema trivial (ainda temos um problema de muitos corpos). No entanto, com a evolução dos métodos de cálculo de estrutura eletrônica, temos métodos que possibilitam um bom conhecimento da função de onda do sistema e da energia eletrônica. Os métodos mais utilizados são os métodos de Hartree-Fock acoplado a aproximação de Combinação Linear de Orbitais Atômicos (LCAO) proposta por Roothaan em 1951 [5] e o método da Teoria do Funcional Densidade (DFT) [6]. O método HF permite como avaliar com precisão a energia de troca (*exchange*) entre duas partículas, porém ignora por completo a correlação eletrônica. Procedimentos adicionais do tipo interação de configurações (*configuration interaction* - CI) são praticamente necessários para uma boa descrição do problema de muitos corpos. Por outro lado o método da DFT permite com que a parte de troca-correlação sejam expressas por um único termo e aproximações do tipo densidade local (LDA) e do gradiente generalizado (GGA) sejam utilizadas para descrever este termo. Atualmente existe uma concordância que o método da DFT seja utilizado em detrimento aos métodos de HF. As razões são basicamente duas: 1) O método da DFT é mais fácil de ser resolvido computacionalmente (ocupa menos memória e tempo de CPU); 2) Os resultados utilizando a DFT em geral são mais precisos que os de HF (principalmente para sistemas com muitas partículas).

Ambos os métodos são derivados a partir de um procedimento variacional para a energia do sistema. Este procedimento variacional faz com que um processo de campo autoconsistente (Self Consistent Field - SCF) tenha que ser usado. Para resolvermos as equações de maneira autoconsistente é muito importante que tenhamos um algoritmo eficiente. Um algoritmo (método) muito utilizado é o de gradiente conjugado (Conjugated Gradient- CG). Este é um método mais avançado da busca de um mínimo da função energia, com isso, apresenta uma maior fidelidade na procura do mínimo e é o método mais utilizado nos cálculos de estrutura eletrônica que procuram um mínimo para uma particular função (em geral, esta função é a energia total do sistema). Este método além de utilizar a informação da derivada de primeira ordem, para cálculo do gradiente, leva em consideração o passo já percorrido na busca ao mínimo. Assim o gradiente conjugado permite, em geral, uma maior convergência em comparação com o método das etapas decrescentes (*Steepest Descent*).

O método do gradiente conjugado utiliza o valor do gradiente no ponto atual, mais o valor do gradiente obtido no passo anterior. Neste método, temos

$$\Delta r_{in} = \alpha_n \delta_{i,n} \quad (2.30)$$

Onde  $\alpha_n$  é um parâmetro ajustável a cada passo e

$$\delta_{in} = \left( \frac{F_{i,n}}{|F_{i,n}|} \right) + \delta_{i,n-1} \left( \frac{|F_{i,n}|^2}{|F_{i,n-1}|^2} \right) \quad (2.31)$$

sendo  $F_{i,n}$  e  $F_{i,n-1}$  as forças na n-ésima e (n-1)ésima ciclo.

A expressão (2.31) garante que a direção do gradiente do novo ponto ( $r_{i,n+1} = r_{i,n} + \Delta r_{i,n}$ ) seja sempre ortogonal ao gradiente do ponto anterior ( $r_{i,n}$ ), e assim,  $\delta_{i,n}$  será conjugada a todas as direções anteriores.

Embora o método de Hartree-Fock apresente um enorme sucesso, atualmente este não é o método mais utilizado nos cálculos de estrutura eletrônica. Dada a eficiência e os bons resultados obtidos, a teoria do funcional densidade (Density Functional Theory – DFT) é considerado o método mais poderoso na descrição das propriedades eletrônicas e estruturais de átomo, moléculas, sólido e outras estruturas. Este foi o método utilizado neste trabalho e a seguir faremos uma descrição geral da DFT.

## 2.4 Teoria do Funcional da Densidade

O método DFT atualmente é considerado uma poderosa ferramenta em cálculo de primeiros princípios na física do estado sólido devido ao alto desempenho computacional e aos bons resultados fornecidos. Um dos criadores deste método é Walter kohn [7] que recebeu o prêmio Nobel em química no ano de 1998.

A DFT considera o sistema total de elétrons, diferente do método de Hartree-Fock que começa com a descrição individual dos elétrons interagindo com o núcleo e com todos os outros elétrons do sistema. Além disso, dentro do DFT, todos os aspectos da estrutura eletrônica do sistema de elétrons interagindo com um potencial externo  $V_{ext}(\vec{r})$  (potencial de interação entre núcleo e elétrons) são completamente determinados pela densidade de carga eletrônica  $\rho(\vec{r})$ .

A energia total do sistema é dada através da energia cinética, da energia coulombiana devido às interações entre todos as partículas com a cargas no sistema e da energia de troca-correlação que representa a interação de muitos corpos. Na DFT a densidade eletrônica total é



analisada dentro da densidade de um elétron, a qual é construída a partir da função de onda deste elétron.

A DFT é fundamentada em dois teoremas propostos em 1964 por Hohenberg e Kohn (HK). Consideramos um sistema com  $N$  partículas e o Hamiltoniano é escrito da forma geral:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V_{ext}(\vec{r}_i) + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.32)$$

Com este hamiltoniano, temos que  $N$  e  $V_{ext}(\vec{r})$  determinam todas as propriedades do sistema para o estado fundamental, onde  $N$  e a densidade  $\rho(\vec{r})$  estão relacionadas através da condição de normalização que escrita da forma

$$N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.33)$$

O primeiro teorema de HK sugere o uso da densidade  $\rho(\vec{r})$  como uma variável básica, ao invés de usar  $N$  (número de elétrons) e  $V_{ext}(\vec{r})$ . Temos então:

**Teorema 1:** *O potencial  $V_{ext}(\vec{r})$  é determinado a menos de uma constante aditiva trivial através da densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ .*

Portanto, de acordo com o primeiro teorema HK existe uma única densidade que determina o potencial externo. Assim,  $\rho(\vec{r})$  determina  $N$ ,  $V_{ext}(\vec{r})$  e todas as propriedades do estado fundamental, como a energia cinética dos elétrons  $T(\rho)$ , a energia potencial  $V(\rho)$  e a energia total  $E(\rho)$ . Representado o funcional energia total por

$$E(\rho) = V_{ext}[\rho] + T[\rho] + V_{ee}[\rho]. \quad (2.34)$$

Podemos unir em um único termo  $T[\rho]$  e  $V_{ee}[\rho]$  que será chamado de funcional de Hohenberg-Kohn  $F[\rho]$ . Assim, podemos reescrever a equação (2.34) como:

$$E(\rho) = V_{ext}[\rho] + F[\rho] \quad (2.35)$$

onde  $F[\rho]$  não depende do potencial externo, e sim somente da densidade.

Já o segundo teorema de HK baseia-se no princípio variacional da energia.

**Teorema 2:** *O valor mínimo do funcional da energia é a energia do estado fundamental e a densidade com a qual se obtém esse mínimo é a densidade exata de uma partícula no estado fundamental.*

Portanto, os dois teoremas nos garantem que encontrando a densidade de carga as principais propriedades do sistema estarão descritas.

### 2.4.1 As Equações de Kohn-Sham

Como consequência dos teoremas de Hohenberg e Kohn obtém a energia eletrônica do estado fundamental minimizando o funcional da energia  $E(\rho)$  em relação à densidade e mantida constante o número de partículas. Admitindo a diferenciabilidade de  $E(\rho)$ , a densidade no estado fundamental deve obedecer à equação:

$$\delta\left\{E(\rho) - \mu\left[\int \rho(\vec{r})d\vec{r} - N\right]\right\} = 0. \quad (2.36)$$

Assim, calculando a diferencial de  $E(\rho)$  da equação (2.36) temos

$$\mu = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.37)$$

onde  $\mu$  é o multiplicador de Lagrange que está associado com a restrição que o número total de elétrons  $N$  seja fixo. A grandeza  $\mu$ , também é conhecida como o potencial químico.

Considerando o caso dos elétrons não interagentes, temos  $F_{HK}[\rho] = T[\rho]$  onde  $T[\rho]$  é a energia cinética do elétron. Assim, podemos escrever  $E(\rho)$  como a soma de uma contribuição cinética e uma contribuição do potencial externo, dado por:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ext}[\rho] = T[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.38)$$

Agora, temos que o estado fundamental de um sistema pode ser escrito como uma determinante de Slater, com spin-orbitais satisfazendo a equação de Schrödinger para uma única partícula:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{ext}(\vec{r})\right]\psi_m(\vec{r}) = \epsilon_m \psi_m(\vec{r}). \quad (2.39)$$

Quando este resultado de Kohn e Sham em 1965 propuseram uma maneira prática para complementar os dois teoremas. A idéia fundamental consiste em representar a densidade de carga através da soma dos quadrados dos módulos das funções de onda de uma partícula:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{m=1}^{ocup} |\psi_m(\vec{r})|^2, \quad (2.40)$$

onde  $\psi_m(\vec{r})$  é o spin-orbital. Então, para o estado fundamental temos

$$\sum_{m=1}^{ocup} \epsilon_m = T[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}. \quad (2.41)$$

Agora podemos reescrever  $E(\rho)$  para um sistema de elétrons interagentes. Assim, temos

$$E[\rho] = T[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho] \quad (2.42)$$

onde o ultimo termo e a energia de troca-correlação que depende da densidade  $\rho(\vec{r})$ .

Variando a equação (2.42) em relação à densidade encontraremos o potencial químico

$$\mu = \frac{\delta T[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{ext}(\vec{r}). \quad (2.43)$$

Esta equação é equivalente à expressão (2.37), onde a diferença é que o potencial é substituído pelo potencial efetivo  $V_{ef}$ :

$$V_{ef} = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (2.44)$$

O potencial  $V_{ef}$  também pode ser escrito na forma:

$$V_{ef} = V_{ext}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) + V_{Hartree}(\vec{r}) \quad (2.45)$$

onde

$$V_{Hartree}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (2.46)$$

e

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.47)$$

Podemos escrever a equação (2.39) da forma

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2} + V_{ef}(\vec{r}) \right] \psi_m(\vec{r}) = \epsilon_m \psi_m(\vec{r}) \quad (2.48)$$

conhecida como a equação de Kohn-Sham que é uma equação do tipo de Schödinger. Sendo que

$$\sum_{m=1}^{ocup} \epsilon_m = T[\rho] + \int V_{ef}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.49)$$

e substituindo a equação (2.45) na equação (2.42), temos

$$\begin{aligned}
E[\rho] = T[\rho] + \int [V_{ef}(\vec{r}) - V_{Hartree}(\vec{r}) - V_{xc}(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \\
+ \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho]. \quad (2.50)
\end{aligned}$$

Com a equação (2.49), podemos encontrar a energia cinética, assim, escrevemos o funcional da energia total como:

$$\begin{aligned}
E[\rho] = \sum_{m=1}^{ocup} \epsilon_m - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 - \\
- \int V_{xc}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + E_{xc}[\rho] \quad (2.51)
\end{aligned}$$

Com isso, o procedimento do funcional densidade pode ser assumido pelo uso das equações (2.40), (2.44), (2.48), (2.51) que foram primeiramente derivadas por Kohn e Sham.

Com este procedimento sabemos que, separando o funcional da energia conforme a equação (2.42), o termo  $E_{xc}[\rho]$  é independente do potencial externo e os orbitais de Kohn-Sham usados na DFT são um conjunto de orbitais não interagentes designados para dar a densidade exata.

Como podemos perceber na DFT devemos procurar pela densidade do estado fundamental. Uma vez obtida esta densidade teremos a energia total e os orbitais de KS. Com estes dados e munidos de interpretação física podemos calcular as principais propriedades estruturais e eletrônicas dos nanotubos de SiGe. Antes de fazermos isto necessitamos de duas coisas:

- 1) Uma expressão para o termo de troca e correlação. No nosso trabalho usamos a aproximação da densidade local (Local Density Approximation – LDA) que descrevemos a seguir;
- 2) Um conjunto de funções base. Optamos por utilizar uma base localizada através do método de combinação local de orbitais atômicos (Local Combination of Atomic Orbital- LCAO), com uma única gaussiana para cada um dos orbitais s e p do Si e do Ge. Esta descrição é chamado de base mínima. Esta opção é feita para que possamos efetuar os cálculos em um tempo hábil de apresentarmos os resultados neste trabalho.

#### 2.4.2 Termo de troca e correlação: Aproximação da Densidade Local (LDA)

Uma das formas mais simplificada para encontrar o termo de troca-correlação  $E_{xc}[\rho]$  é usarmos a aproximação LDA [8]. Neste caso a densidade de carga varia suavemente e podemos descrever  $E_{xc}[\rho]$  da forma

$$E_{xc}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.52)$$

onde  $\varepsilon_{xc}$  é a energia de troca-correlação por partículas para uma gás de elétrons homogêneo de densidade  $\rho$ .

A parte de troca é dada em unidades atômicas, sendo

$$\varepsilon_{xc}[\rho] = -\frac{0,458}{r_s} \quad (2.53)$$

onde  $r_s$  é o raio de uma esfera contendo um elétron, que obtida pela expressam  $\frac{4\pi}{3}r_s^3 = \rho^{-1}$ .

A parte de correlação foi primeiramente estimada por E. P. Wigner em 1938, e foi representada por

$$\varepsilon_{xc}[\rho] = -\frac{0,44}{r_s - 7,8}. \quad (2.54)$$

Considerando sistemas de muitos corpos, incluindo metais, metais de transição e também moléculas orgânicas e inorgânicas, a aproximação LDA fornece bons resultados principalmente na descrição de propriedades estruturais.

#### 2.4.3 Funções Base: Método LCAO e Código Computacional SIESTA

Nesta subseção, inicialmente discutiremos o método LCAO, que é um tipo de base que usualmente se utiliza para cálculo de estrutura eletrônica de materiais, após faremos uma descrição do funcionamento do código computacional SIESTA.

Na base LCAO as funções de ondas  $\psi_i$  são expandidas em uma combinação linear de funções semelhantes a orbitais atômicos localizados sobre os sítios atômicos e satisfazem a equação

$$H\psi_i = \epsilon_i \psi_i. \quad (2.55)$$

Sabe-se que qualquer função de onda  $\psi_i$  de um sólido, deve satisfazer ao teorema de Bloch [9]:

$$\psi_i(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\psi_i(\vec{r}) \quad (2.56)$$

onde  $\vec{R}$  é um vetor de rede e  $\vec{k}$  é o vetor de onda.

Uma forma possível de escrever a função de onda de um elétron num sólido e que obedece a condição (2.56) e usar uma combinação de funções de Bloch, definidas como:

$$\Phi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{R_\alpha} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_\alpha} \varphi_j(\vec{r} - \vec{R}_\alpha), \quad (j=1, \dots, n) \quad (2.57)$$

onde  $\varphi_j$  é uma função de onda atômica localizada ou centrada em um átomo  $\alpha$  da base,  $n$  é o número de funções de Bloch de um átomo da base e o somatório é sobre todos os vetores da rede cristalina. Portanto, utilizando  $\Phi_j$  como uma base para expressar  $\psi_i(\vec{k}, \vec{r})$ , temos

$$\psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{j'=1}^n C_{ij'}(\vec{k}) \Phi_{j'}(\vec{k}, \vec{r}), \quad (j=1, \dots, n) \quad (2.58)$$

onde os coeficientes da expansão  $C_{ij'}$  são determinados através da solução da equação (2.55)

Assim, temos

$$\epsilon_i(\vec{k}) = \frac{\langle \psi_i | \mathbf{H} | \psi_i \rangle}{\langle \psi_i | \psi_i \rangle}. \quad (2.59)$$

Substituindo a equação (2.58) na equação (2.59), temos

$$\epsilon_i(\vec{k}) = \frac{\sum_{jj'}^n C_{ij'}^* C_{ij'} \mathbf{H}_{jj'}(\vec{k})}{\sum_{jj'}^n C_{ij'}^* C_{ij'} S_{jj'}(\vec{k})} \quad (2.60)$$

onde

$$\mathbf{H}_{jj'} = \langle \Phi_j | \mathbf{H} | \Phi_{j'} \rangle \quad (2.61)$$

é um elemento de matriz do operador Hamiltoniano, e

$$S_{jj'} = \langle \Phi_j | \Phi_{j'} \rangle \quad (2.62)$$

é um elemento da matriz de sobreposição, com  $j$  e  $j'=1, \dots, n$ . Utilizando o método variacional, os coeficientes  $C_{ij'}$  são obtidos pela minimização das  $\epsilon_i(\vec{k})$ . Portanto, fazendo

$$\frac{\delta \epsilon_i(\vec{k})}{\delta C_{ij}^*} = 0 \quad (2.63)$$

obtemos

$$\sum_{j'=1}^n \mathbf{H}_{jj'}(\vec{k}) C_{ij'} = \epsilon_i(\vec{k}) \sum_{j'=1}^n S_{jj'}(\vec{k}) C_{ij'}. \quad (2.64)$$

A equação (2.64) pode ser escrita na forma matricial

$$\mathbf{H} \mathbf{C}_i = \epsilon_i(\vec{k}) \mathbf{S} \mathbf{C}_i. \quad (2.65)$$

Definindo o vetor coluna como:

$$C_i = \begin{bmatrix} C_{i1} \\ C_{i2} \\ \dots \\ C_{in} \end{bmatrix} \quad (2.66)$$

O sistema de equação representado na equação (2.65) têm solução somente quando

$$\det[H - \epsilon S] = 0. \quad (2.67)$$

A equação (2.67) é denominada equação secular, onde a solução fornece todos os autovalores  $\epsilon_i(\vec{k})$  para um dado  $\vec{k}$ . Finalmente, substituindo os valores de  $\epsilon_i(\vec{k})$  na equação (2.64), os coeficientes  $C_i(\vec{k})$  são determinados.

O código computacional SIESTA (Spanish Initiative for the Electronic Simulations of Thousand of Atoms) [10] é um programa que implementa a base LCAO aos cálculos de primeiros princípios. É baseado na DFT, consiste em um código totalmente autoconsistente e usa pseudopotenciais de norma conservada e uma base de orbitais atômicos numéricos flexíveis para calcular as autofunções do hamiltoniano. Na aproximação do pseudopotencial, o átomo é separado em duas regiões; uma região mais interna que é delimitada por um raio de corte  $r_c$  e contém os elétrons do caroço (que não participam das ligações química) e o núcleo e uma região externa que contém os elétrons de valência.

No programa computacional SIESTA, a primeira parte é a geração dos orbitais que irão servir como base, depois a construção das matrizes hamiltoniana de Kohn-Sham e de sobreposição e por último a resolução do hamiltoniano.

Para a construção das matrizes hamiltoniana e de sobreposição utiliza-se a aproximação de pseudopotenciais não locais, onde o hamiltoniano de Kohn-shan é descrito da forma:

$$H^{KS} = \left[ T + \sum_{at} V_{at}^{local}(\vec{r}) + V_{at}^{nlocal} + V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right]. \quad (2.68)$$

Para calcular a parte local do pseudopotencial de maneira apropriada é necessário o truncamento. O SIESTA propõe dividir a carga eletrônica em uma soma de carga dos átomos neutros e isolados  $\rho_0(\vec{r})$  mais uma carga  $\delta\rho(\vec{r})$  que tem a informação da redistribuição de carga devido às ligações químicas. A soma das cargas dos átomos neutros e isolados  $\rho_0(\vec{r})$  é obtida através da equação

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r}) + \delta\rho(\vec{r}) = \sum \rho_{at}(\vec{r} - \vec{R}_{at}) + \delta\rho(\vec{r}). \quad (2.69)$$

A decomposição acima pode ser transmitida ao potencial de Hartree:

$$V_{Hartree}(\rho) = V_{Hartree}(\rho_0 + \delta\rho) = V_{Hartree}(\rho_0) + \delta V_{Hartree}(\rho). \quad (2.70)$$

O potencial do átomo neutro é definido como a soma da parte local do pseudopotencial mais o potencial de Hartree gerado pela densidade de carga  $\rho_0$ :

$$V_{at}^{neutro}(\vec{r} - \vec{R}_{at}) = V_{at}^{local}(\vec{r} - \vec{R}_{at}) + V_{Hartree}(\rho). \quad (2.71)$$

Este potencial é de curto alcance, uma vez que para manter a neutralidade de carga o potencial do átomo neutro deve ser nulo fora do raio de corte do orbital mais estendido. Então, o hamiltoniano é rescrito da forma:

$$\mathbf{H}^{KS} = \left[ T + \sum_{at} V_{at}^{neutro}(\vec{r}) + \sum_{at} V_{at}^{nlocal}(\vec{r}) + \delta V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right]. \quad (2.72)$$

Os dois primeiros termos da matriz envolvem somente integrais de dois centros que são facilmente calculadas no espaço recíproco e tabeladas como função da distância interatômica. O terceiro termo é uma soma de pseudopotenciais blindados de curto alcance que são tabelados como função da distância dos átomos. Os dois últimos termos dependem da densidade da carga auto-consistente. Assim, a matriz  $\mathbf{H}^{KS}$  é construída e com isso, a solução autocomssistente das equações de Kohn-Shan produzem os nossos autovetores (orbitais de Kohn-Shan) e autovalores. Com os orbitais de KS obtem-se a densidade de carga  $\rho$  e conseqüentemente o funcional energia total  $E[\rho]$ .

Através dos autovalores de KS podemos construir a estrutura de bandas e a densidade de estados para analisar a parte eletrônica. Com a energia total podemos realizar um estudo acerca da estabilidade do sistema. Isto será feito no próximo capítulo onde apresentaremos os resultados obtidos.



### 3 RESULTADOS

Como descrito no Capítulo 2, os cálculos foram baseados em dois métodos: método de Monte Carlo (MC) e Teoria do Funcional Densidade (DFT). O método MC utiliza o potencial empírico de Tersoff e determina as quantidades termodinâmicas como médias no espaço configuracional do sistema sendo a amostragem deste espaço realizada pelo algoritmo de Metropolis. Na simulação de MC, utilizamos o programa SICOV. No cálculo baseado na DFT usamos como conjunto de bases orbitais atômicos numéricos e utilizamos o código computacional SIESTA para resolver as equações de Khon-Sham de forma autoconsistente. As equações de Khon-Sham foram resolvidas dentro da aproximação LDA para o termo de troca-correlação. A seguir apresentamos os resultados obtidos para o nanotubo de SiGe usando estes métodos.

#### 3.1 Resultados Usando DFT

Iniciamos com o método de primeiros princípios descrito anteriormente estudamos o SiGe cristalino, cuja a estrutura é cúbica (zinc-blind), conforme ilustra a figura 3.1.

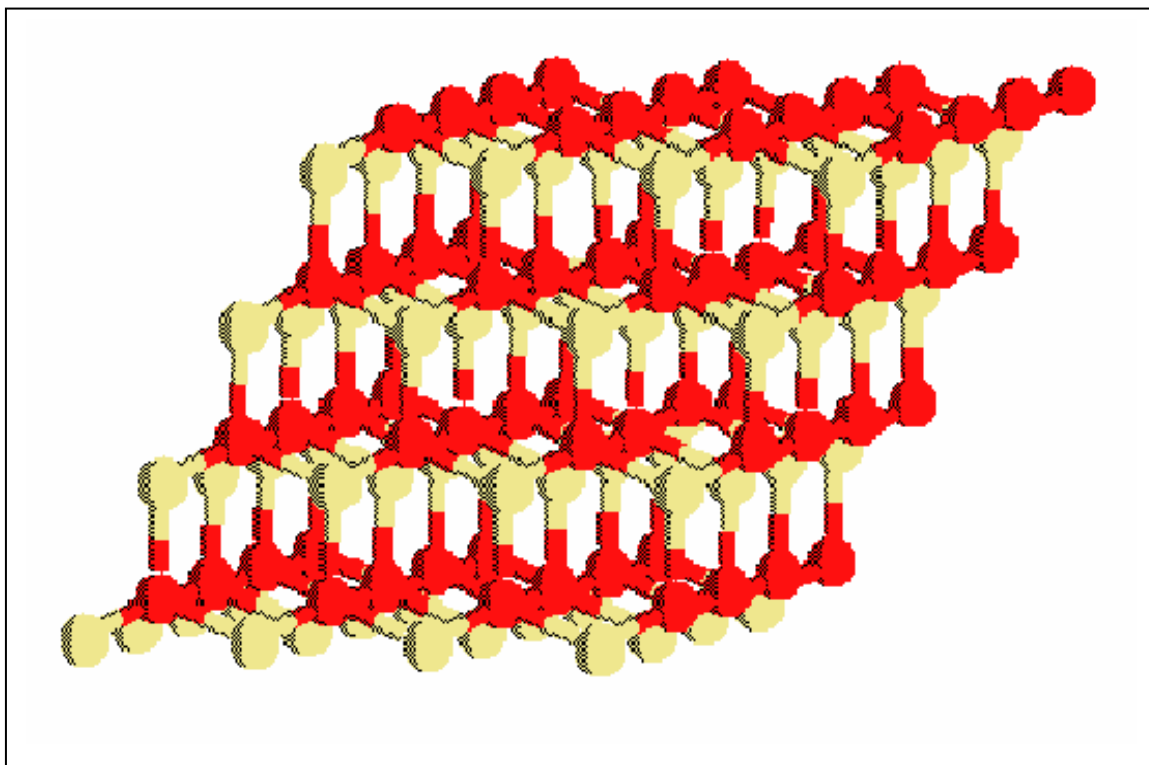


Figura 3.1 - Ilustração do Cristal de SiGe na fase cúbica (zinc-blend) usando uma célula unitária de 128 átomos (cúbica de face centrada - fcc).

Fazemos o cálculo da energia total em função do parâmetro de rede, com isso, podemos obter o parâmetro de rede de equilíbrio, veja a figura 3.2. O resultado para o parâmetro de rede de equilíbrio é de 5,675 Å. Com este parâmetro de rede investigamos a estrutura de banda de SiGe, figura 3.3. Os resultados mostram-se similar ao Si e Ge este é um semiconductor de gap indireto da ordem de 0,3 eV. Este gap certamente é menor que o experimental, pois uma característica da LDA é que subestima a gap de semiconductor.

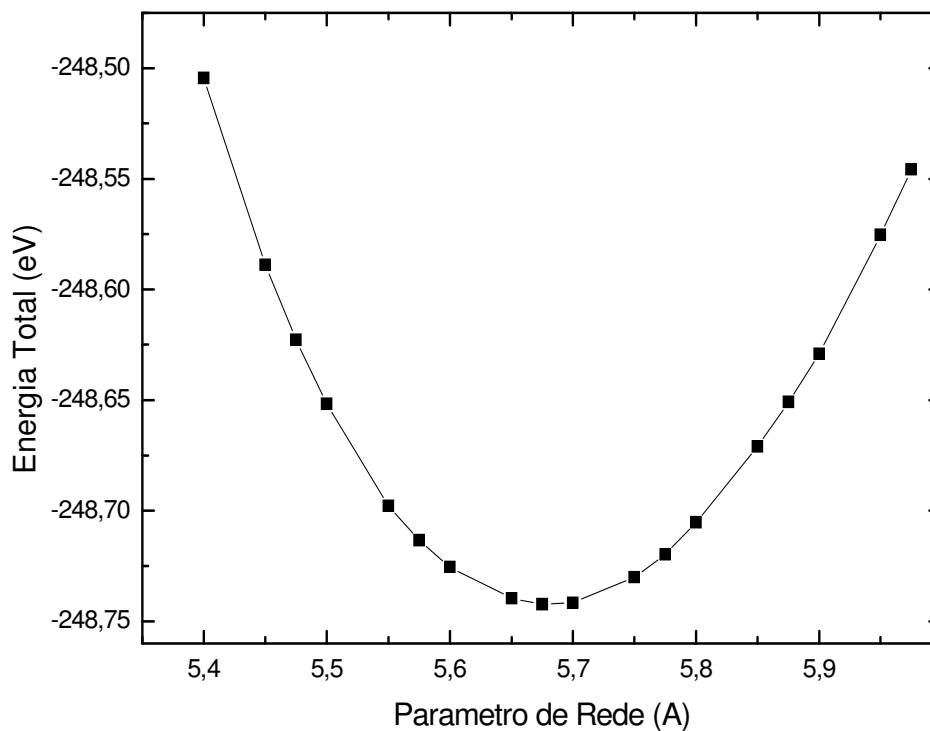


Figura 3.2 - Energia total versus parâmetro de rede para um cristal de SiGe com célula unitária convencional (fcc e dois átomos na base).

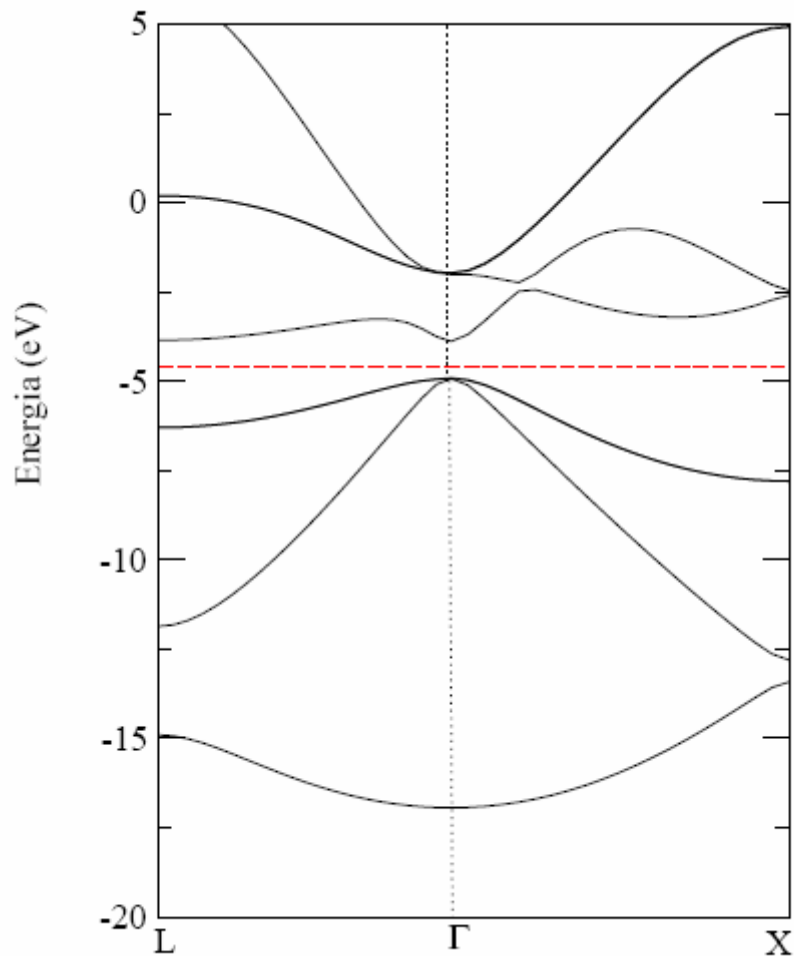


Figura 3.3 - Estrutura de banda para um cristal de SiGe obtida com a célula unitária fcc contendo 2 átomos na base.

Estes resultados mostram que as principais características geométricas e eletrônicas de SiGe foram bem descritas pelo método utilizado.

Como o nosso objetivo é estimar nanoestruturas de SiGe, iniciamos pela estrutura de um plano de SiGe. Usando a rede hexagonal (duas dimensões) e uma célula unitária de 120 átomos, representada na figura 3.4. Nesta figura as esferas vermelhas representam os átomos de germânio e as amarelas os átomos de silício.

Calculamos a energia de coesão por unidade de SiGe para o cristal e o plano. Para calcular a energia de coesão usamos a equação:

$$E_{coesão} = E_T(SiGe) - E_{Si} - E_{Ge} \quad (3.1)$$

onde  $E_T(\text{SiGe})$  é a energia por unidade de SiGe no cristal ou no plano,  $E_{\text{Si}}$  e  $E_{\text{Ge}}$  são as energias totais dos átomos de Si e Ge isolados. Os valores para a energia de coesão do cristal e do plano são de -10,5 eV e -8,47 eV, respectivamente.

Nossos resultados mostram que o plano de SiGe é menos estável que o cristal, ou seja, a energia de coesão de unidade de SiGe no cristal cúbico é mais estável por 2,03 eV quando comparado ao plano. Resultados preliminares foram observado para o BN, SiC,  $\text{BC}_2\text{N}$ , GaN e outros [14, 15, 16]. Com este plano passamos a estudar nanotubos de SiGe.

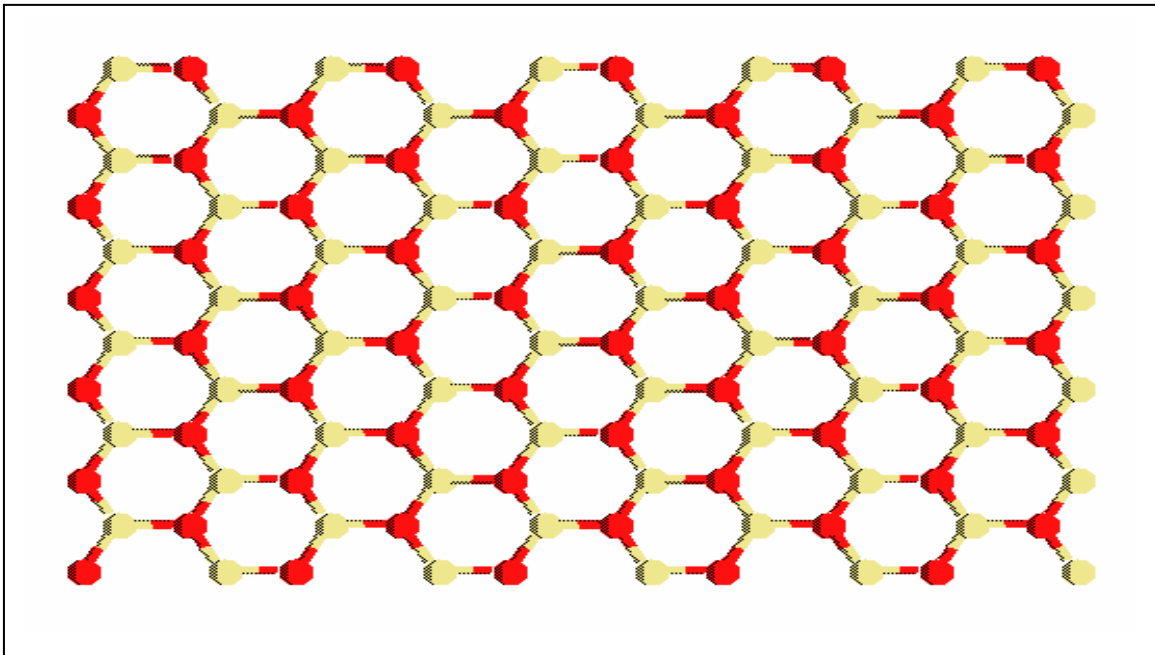


Figura 3.4 - Plano SiGe com uma célula unitária de 120 átomos.

Os cálculos foram realizados para nanotubos de SiGe na estrutura *zigzag* (10,0) e *armchair* (6,6), com 13,9 Å e 14,3 Å de diâmetro, respectivamente. Na figura 3.5 estão representados os nanotubos *zigzag* e *armchair* utilizando para o *zigzag* uma célula hexagonal com 120 átomos e para o *armchair* uma célula unitária tetragonal de 96 átomos

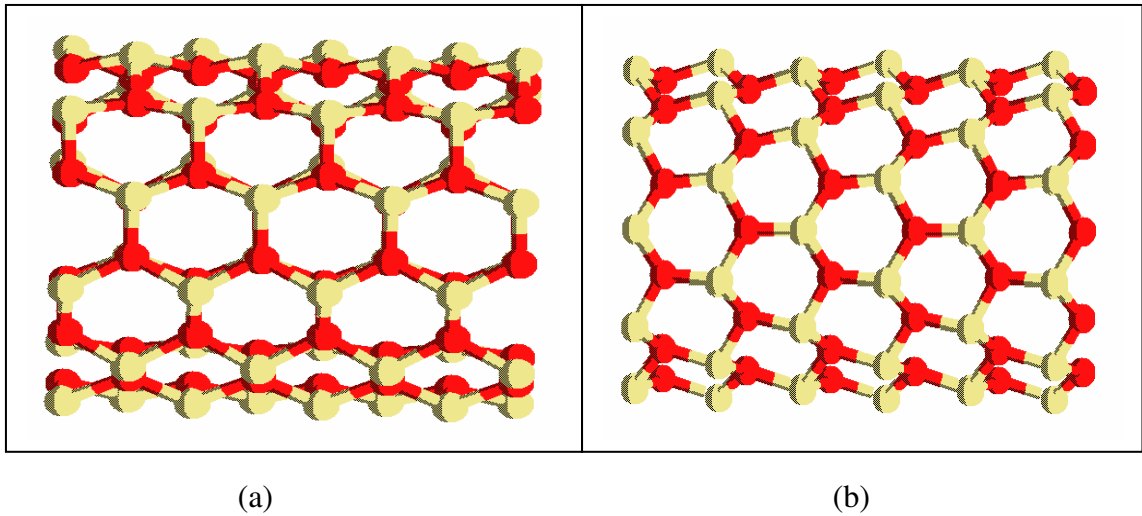


Figura 3.5 - Representação dos nanotubos de SiGe usado neste trabalho em (a) o nanotubo *armchair* e em (b) o nanotubo *zigzag*.

Para estes nanotubos investigamos a energia de coesão e os resultados mostram que a energia de coesão por unidade de SiGe dos nanotubos é -8,86 eV para o *armchair* e -8,85 eV para o *zigzag*. Isto mostra que não existe uma preferência para uma determinada quiralidade. Com isso, podemos calcular a energia necessária para passar da forma planar para a forma cilíndrica que é conhecida na literatura como Energia de deformação (*strain*). A energia de *strain*  $E_s$  é dada por:

$$E_s = E^{plano}(SiGe) - E^{tubo}(SiGe) \quad (3.2)$$

onde  $E^{plano}(SiGe)$  e  $E^{tubo}(SiGe)$  são a energias totais por unidade de SiGe do sistema planar e cilíndrico, respectivamente. Nossos resultados apresentam que a energia de *strain* para o tubo *armchair* (6,6) é de -0,39 eV e para o tubo *zigzag* (10,0) é de -0,38 eV. O fato da  $E_s$  ser negativa pode ser explicada analisando a geometria dos tubos e do plano. Para o plano SiGe obtivemos uma estrutura “lisa”, enquanto que para os tubos de SiGe a superfície é bastante rugosa, com os átomos de Ge relaxando para dentro do tubo e os de Si para fora. Esta relaxação fez com que houvesse um abaixamento da energia o que provoca o *strain* negativo.

Passamos agora analisar as propriedades eletrônicas, que na figura 3.6 apresentamos a estrutura de bandas para os dois nanotubos, onde a linha tracejada representa a energia de Fermi.

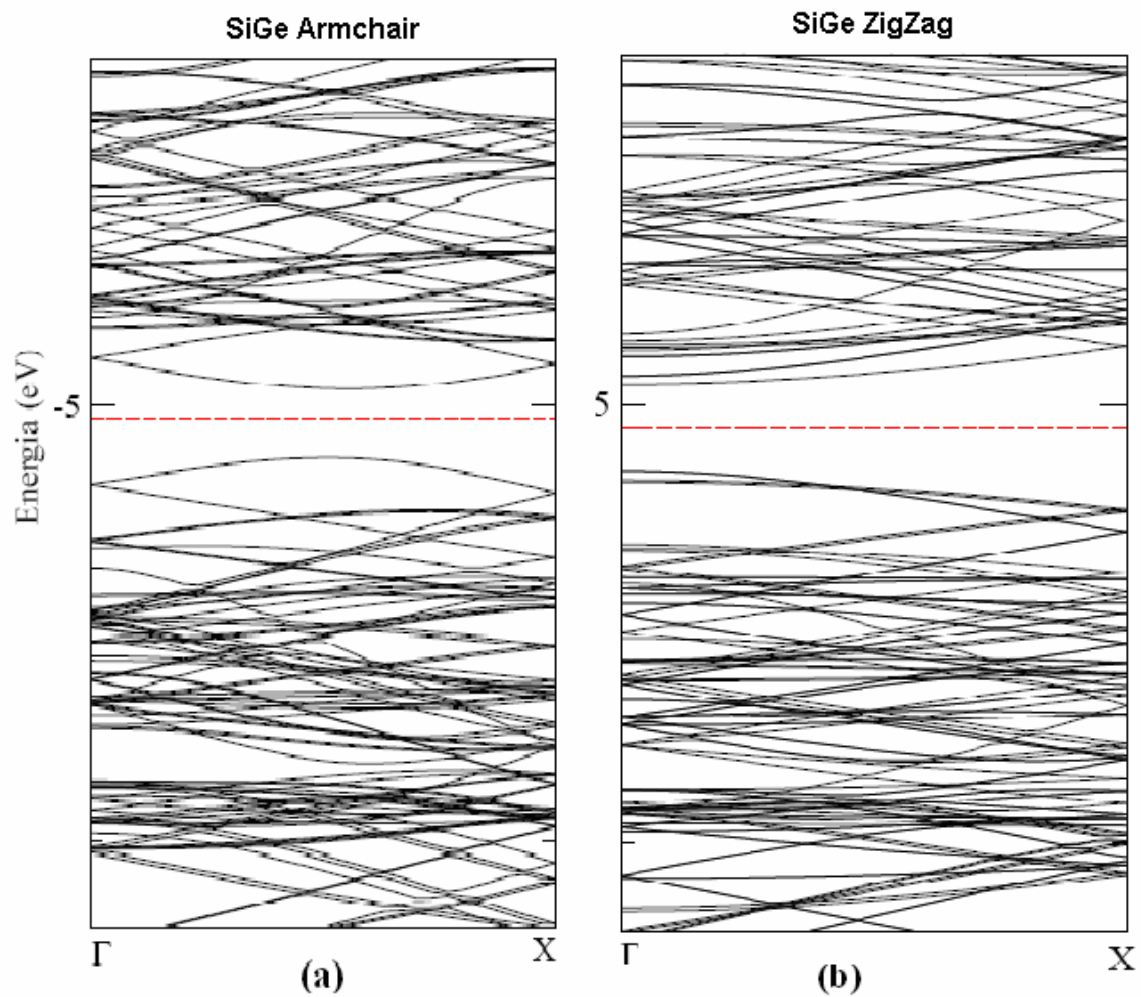


Figura 3.6 - Estrutura de bandas dos nanotubo SiGe em (a) na configuração *armchair* e em (b) na configuração *zigzag*.

Através da figura 3.6, podemos perceber que ambos os nanotubos são semicondutores de gap direto, onde o *armchair* possui um gap de 0,4 eV e o *zigzag* um gap de 0,5 eV.

Uma vez estudado os nanotubos sem defeitos, utilizamos esta metodologia para o estudo das propriedades de defeitos, pois os nanotubos de SiGe quando produzidos deverão ser crescidos longe do equilíbrio termodinâmico, isto possivelmente introduzirá defeitos nos nanotubos. Estudamos defeitos como vacância e antisítios tanto para o nanotubo *armchair* como para o *zigzag*.

### 3.1.1 Defeito do tipo antisítios

Para formar o defeito do tipo  $Si_{Ge}$  um átomo de germânio foi retirado em seu lugar foi colocado um átomo de silício, e para formar o  $Ge_{Si}$ , um átomo de silício foi retirado e em seu

lugar é colocado um átomo de germânio. Calculamos a energia de formação do defeito, utilizando a seguinte equação:

$$E_{form}[X_y] = E_T^{def}[X_y] - E_T^{Puro} - \mu_x + \mu_y \quad (3.3)$$

sendo  $E_T^{def}$  a energia do tubo com defeito,  $E_T^{Puro}$  a energia do tubo sem defeito e  $\mu_x$  e  $\mu_y$  são os potenciais químicos dos átomos de Si e Ge, respectivamente. Para obter os potenciais químicos usa-se a energia do átomo na configuração de maior estabilidade. Neste caso utilizou-se como a estrutura de maior estabilidade os cristais cúbicos de Si e Ge, obtiveram  $\mu_{Si} = -107,0612375eV$  e  $\mu_{Ge} = -141,6732915eV$ .

Os antisítios de  $Si_{Ge}$  e  $Ge_{Si}$ , para o nanotubo *zigzag* estão representados na figura 3.7.

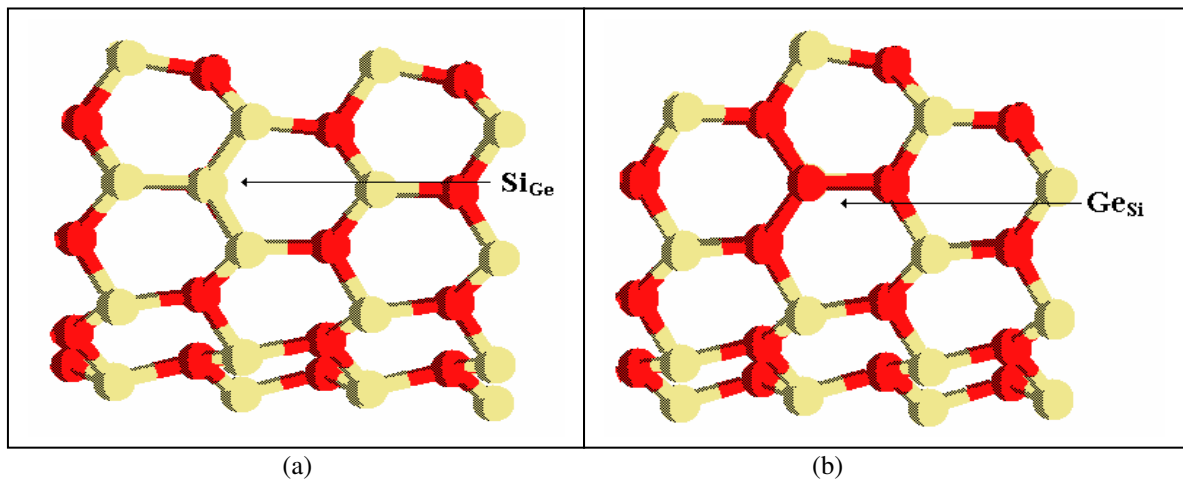


Figura 3.7 - Anti-sítio em nanotubo do tipo *zigzag* em (a) anti-sítio de  $Si_{Ge}$  e (b) anti-sítio de  $Ge_{Si}$ .

Para os nanotubos *zigzag* e *armchair*, os valores da energia do tubo com defeito ( $E_T^{def}$ ), energia do tubo sem defeito ( $E_T^{Puro}$ ), estão representado na tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Valores das energias totais dos tubos *zigzag* e *armchair* com seus defeitos do tipo antisítio.

Simetria	$E_T^{Puro}$ (eV)	$E_T(Si_{Ge})$ (eV)	$E_T(Ge_{Si})$ (eV)
<i>Zigzag</i>	-14825,578511	-14790,721862	-14860,483857
<i>Armchair</i>	-11860,708793	-11825,881879	-11895,640543

Com os valores da tabela 3.1 podemos calcular as energias de formação, os resultados estão apresentados na tabela 3.2.

Tabela 3.2: Valores para a energia de formação do defeito do tipo antisítio.

<b>Simetria</b>	$E_{form}[Si_{Ge}]$ (eV)	$E_{form}[Ge_{Si}]$ (eV)
<i>Zigzag</i>	0,24	-0,29
<i>Armchair</i>	0,22	0,32

Os resultados da tabela 3.2 indicam baixas energias de formação para estes defeitos, mostrando que existe um grande probabilidade de serem produzidos no processo de crescimento de um nanotubo de SiGe.

Uma vez estudado a estabilidade dos defeitos, passamos a investigar as propriedades eletrônicas. A figura 3.8 mostra a estrutura de bandas para o defeito do tipo antisítio em nanotubo *zigzag* e *armchair*.

A partir da estrutura de bandas podemos perceber que a região do gap praticamente não modifica pela presença de antisítios, o que já era de ser esperado para a energia de formação sendo baixa, muito provavelmente não teremos uma grande modificação na distribuição dos estados eletrônicos, ou seja, permanecendo um semicondutor.



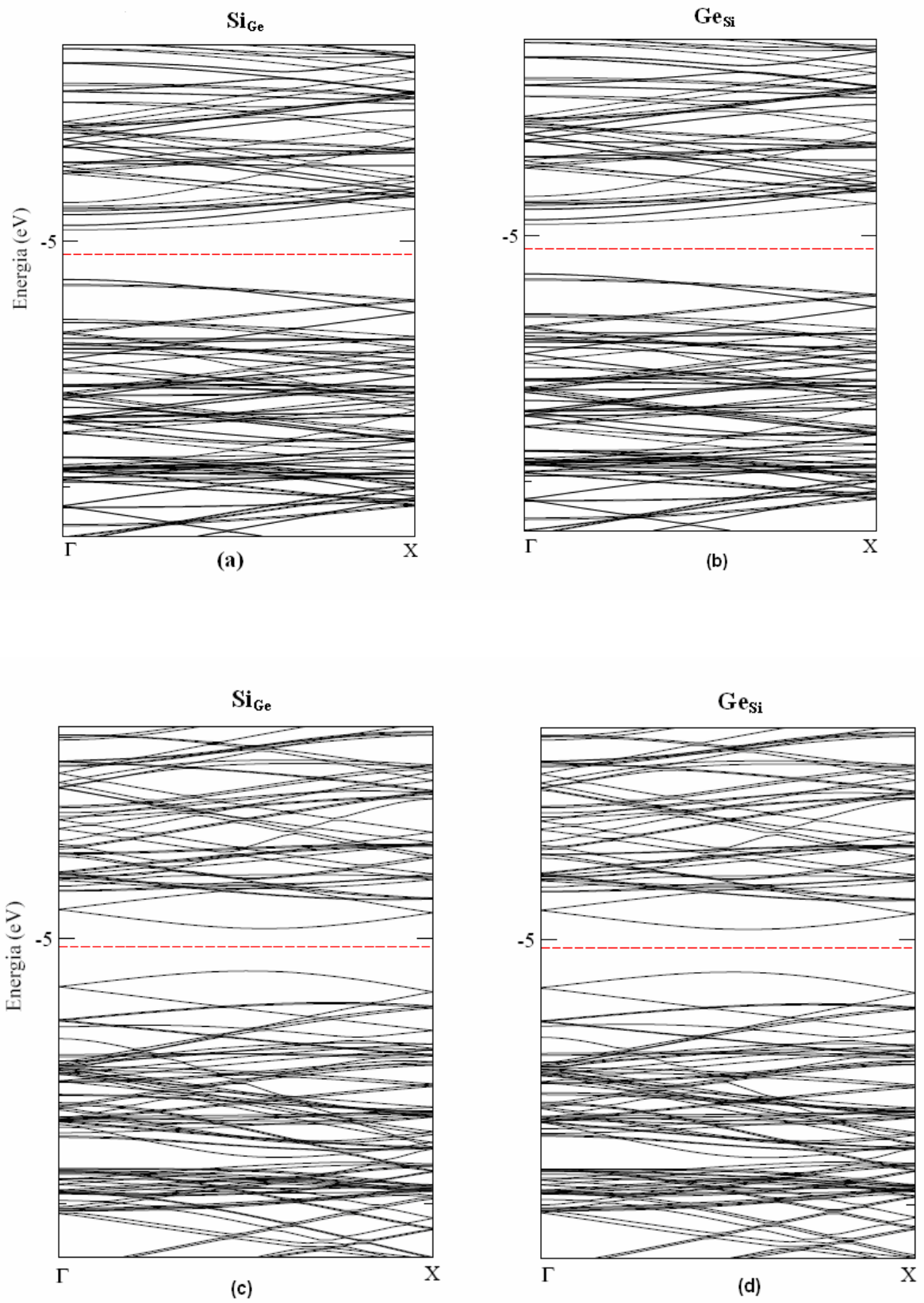


Figura 3.8 - Estrutura de bandas do defeito do tipo anti-sítio em (a) defeito  $Si_{Ge}$  em nanotubo *zigzag*, (b) defeito  $Ge_{Si}$  em nanotubo *zigzag*, (c) defeito  $Si_{Ge}$  em nanotubo *armchair*, e (d) defeito  $Ge_{Si}$  *armchair*.

### 3.1.2 Defeito do tipo Vacância

A vacância é a remoção de um átomo da estrutura, com isso, as coordenadas devem ser otimizadas novamente. Para o nanotubo de SiGe a vacância de silício  $V_{Si}$  é a retirada de um átomo de silício e a vacância de germânio  $V_{Ge}$  é a remoção de um átomo de germânio. A energia de formação para este tipo de defeito tem a forma:

$$E_{form}[V_X] = E_T^{def}[V_X] - E_T^{Puro} + \mu_X. \quad (3.4)$$

Para o nanotubo do tipo *zigzag*, as vacância de silício  $V_{Si}$  e germânio  $V_{Ge}$ , são apresentadas na figura 3.9.

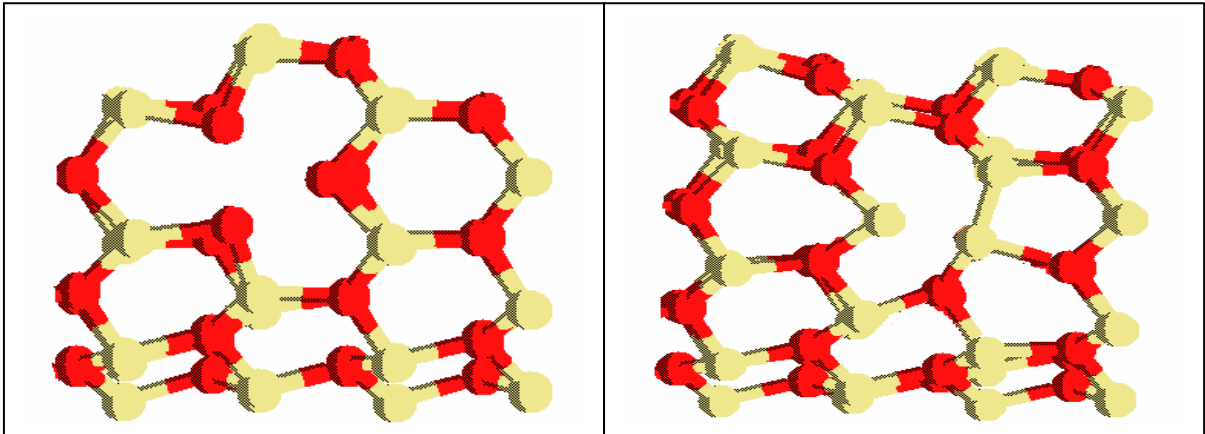


Figura 3.9 - Vacância em nanotubo do tipo *zigzag* em (a) defeito  $V_{Si}$  e (b) defeito  $V_{Ge}$ .

Para os valores, dos nanotubos *zigzag* e *armchair*, da energia do tubo com defeito ( $E_T^{def}$ ), energia do tubo sem defeito ( $E_T^{Puro}$ ), estão representados na tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Valores das energias totais para o calculo da energia de formação do defeito do tipo vacância em nanotubos *zigzag* e *armchair*.

Simetria	$E_T^{Puro}$ (eV)	$V_{Si}$ (eV)	$V_{Ge}$ (eV)
<i>Zigzag</i>	-14825,578511	-14717,009104	-14683,223050
<i>Armchair</i>	-11860,708793	-11752,699113	-11716,320905

Com os valores da tabela 3.3, calculamos as energias de formação das vacâncias, os resultados estão mostrados na tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Valores para a energia de formação do defeito do tipo vacância.

<b>Simetria</b>	$E_{form}[V_{Si}]$ (eV)	$E_{form}[V_{Ge}]$ (eV)
<i>Zigzag</i>	1,51	0,68
<i>Armchair</i>	0,95	2,71

Comparativamente podemos afirmar que as vacâncias apresentam energia de formação superior aos antisítios, indicando uma menor probabilidade de ocorrer. Por outro lado, se compararmos com os nanotubos de C onde os valores da energia de formação da vacância é de 5eV podemos afirmar que vacância possuem uma grande probabilidade de estarem presentes em nanotubos de SiGe.

Partimos agora para a análise das propriedades eletrônicas dos nanotubos quando os defeitos do tipo vacância estão presentes. Na figura 3.10 apresentamos as estruturas de bandas.

Diferente dos antisítios agora os níveis de energia ocupados e vazios estão presentes no gap, figura 3.10. Para o caso de  $V_{Ge}$  no *armchair* observamos que o sistema tornou-se metálico, pois existem níveis de energia cruzando o nível de Fermi que é especificado por uma linha tracejada na estrutura de banda. Este resultado esta de acordo com as energias de formação, pois a  $V_{Ge}$  no *armchair* foi a que apresentou a maior energia de formação (2,71eV).

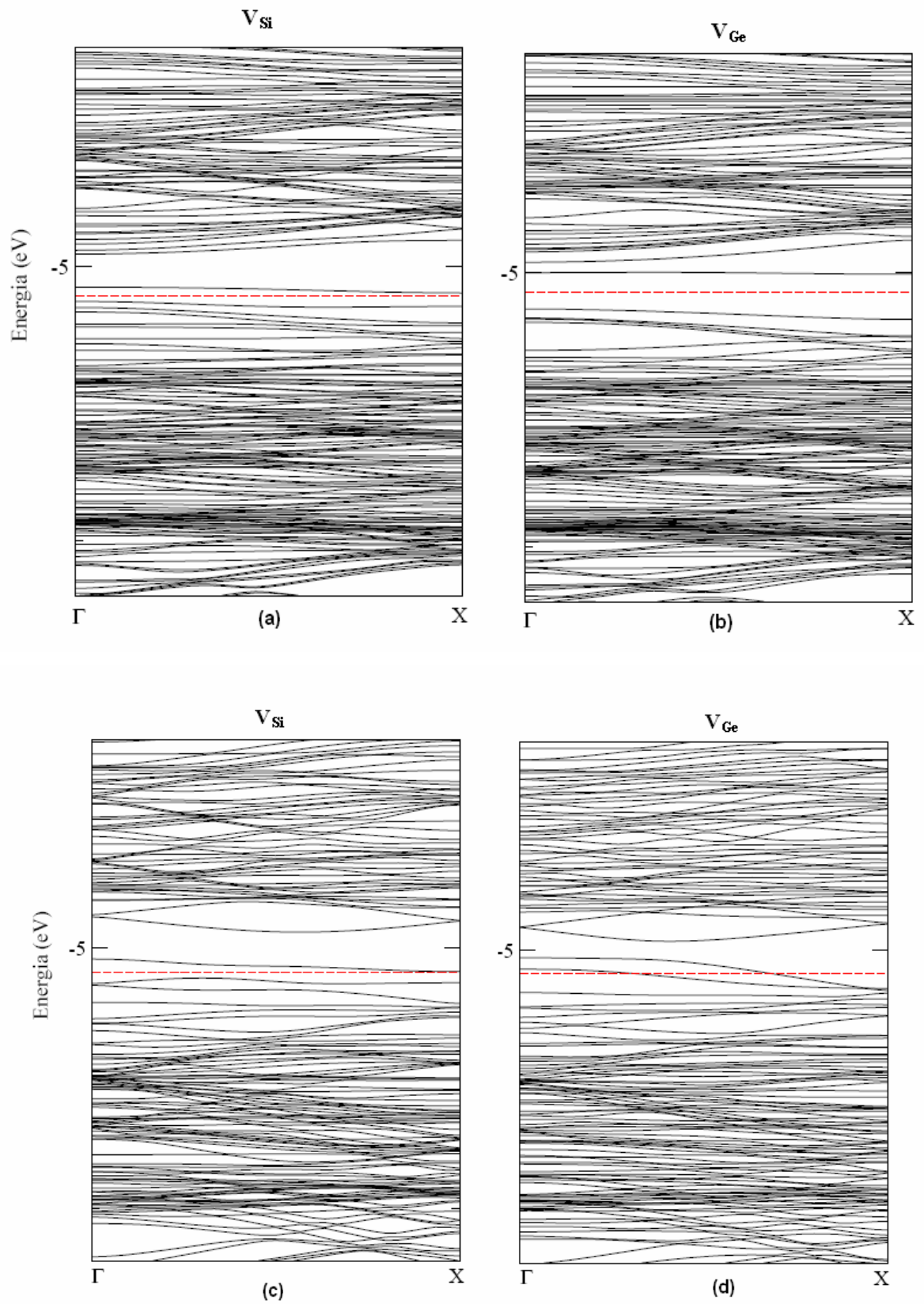


Figura 3.10 - Estrutura de bandas do defeito do tipo vacância em (a) defeito  $V_{Si}$  em nanotubo *zigzag*, (b) defeito  $V_{Ge}$  em nanotubo *zigzag*, (c) defeito  $V_{Si}$  em nanotubo *armchair* e (d) defeito  $V_{Ge}$  *armchair*.

### 3.2 Resultados usando simulação MC

Usando a Simulação de MC e utilizando o potencial de Tersoff [11] implementado no programa SICOV [12] a simulação trabalha no *ensemble* canônico NVT. Iniciamos o nosso estudo para o cristal SiGe. Inicialmente procuremos o parâmetro de rede de equilíbrio. Realizamos o cálculo da energia por unidade de SiGe em função do parâmetro de rede, os resultados estão apresentados na figura 3.11. Obtivemos um parâmetro de rede de equilíbrio de 5,66 Å. Este resultado é muito próximo àquele obtido usando a DFT.

Na figura 3.11 podemos perceber que a energia total por unidade de SiGe é diferente daquela obtida com a DFT. Esta diferença é relacionada com a parametrização utilizada, pois para o potencial de Tersoff a energia dos átomos de Si e Ge isolados é tomada como sendo zero.

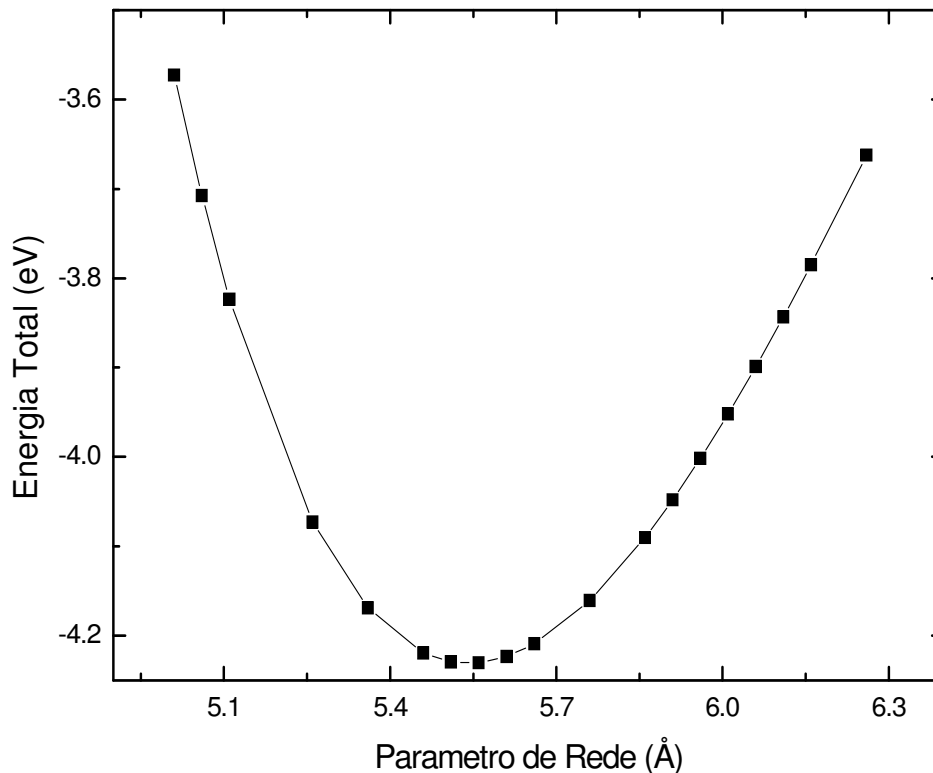


Figura 3.11 - Energia total versus parâmetro de rede para um cristal de SiGe com célula unitária de 64 átomos (cúbica simples – sc).

Calculamos também a energia por átomo para o sistema cristalino e cilíndrico (nanotubo). Para o cristal obtivemos que a energia por átomo é de -4,20 eV. Para as estruturas tubulares obtivemos uma energia por átomo de -3,20 eV para o *zigzag* e de -3,11 eV para o *armchair*. Através da energia por átomo podemos calcular a energia de coesão das duas estruturas. Obtivemos que o cristal de SiGe é a forma mais estável. Obtivemos que este é mais estável de 1,99 eV por unidade de SiGe em comparação com o nanotubo *zigzag* e por 2,16 eV em comparação com o nanotubo *armchair*. Novamente podemos perceber que os resultados são muito similares àqueles obtidos com a DFT.

O próximo passo foi o de verificar se esse sucesso se estende também para sistemas onde defeitos estão presentes. Novamente estudamos os antisítios  $\text{Si}_{\text{Ge}}$  e  $\text{Ge}_{\text{Si}}$  e as vacâncias  $V_{\text{Si}}$  e  $V_{\text{Ge}}$  em ambos nanotubos. Para calcular a energia de formação dos antisítios usamos a expressão:

$$E_{\text{form}}(X_Y) = E_T(X_Y) - E_{\text{puro}} - E_{\text{at}}(X) + E_{\text{at}}(Y). \quad (3.5)$$

Para as vacâncias usamos a expressão:

$$E_{\text{form}}(V_X) = E_T(V_X) - E_{\text{puro}} + E_{\text{at}}(X). \quad (3.6)$$

Podemos notar que estas equações são ligeiramente diferentes daquelas utilizadas na DFT que envolveu o potencial químico dos átomos envolvidos. A razão para isto novamente esta relacionado com o fato que na parametrização de Tersoff a energia para o átomo isolado é feita como sendo nula.

Os resultados para a energia dos defeitos utilizando o procedimento de MC com o potencial de Tersoff estão apresentados na tabela 3.5 e na tabela 3.6.

Tabela 3.5 - Energia de formação (eV) para o defeito do tipo antisítio.

<b>Simetria</b>	$E_{\text{form}}[\text{Si}_{\text{Ge}}]$ (eV)	$E_{\text{form}}[\text{Ge}_{\text{Si}}]$ (eV)
<i>Zigzag</i>	-1,52	-0,52
<i>Armchair</i>	-2,86	0,70

Tabela 3.6 - Energia de formação (eV) para defeito do tipo vacância.

<b>Simetria</b>	$E_{\text{form}}[V_{\text{Si}}]$ (eV)	$E_{\text{form}}[V_{\text{Ge}}]$ (eV)
<i>Zigzag</i>	2,38	2,92
<i>Armchair</i>	3,58	3,90

Como podemos notar estes resultados mostram que para o caso dos antisítios as energias de formação são negativas. Isto ocorre devido ao fato que na parametrização envolvida existe uma tendência para a formação de ligações Si-Si e Ge-Ge que são as estruturas mais estáveis do Si e do Ge. Podemos perceber que as vacâncias possuem energia de formação superior àquelas obtidas com a DFT. Isto se deve ao fato que usando cálculos de primeiros princípios obtivemos uma maior relaxação da geometria com relação aos cálculos de MC com um potencial empírico. Esta relaxação da estrutura faz com que haja uma diminuição da energia do sistema com defeito o que se reflete em uma menor energia de formação do defeito.

## 4 CONCLUSÕES

O objetivo deste trabalho foi estudar as principais propriedades estruturais e eletrônicas de nanotubos mistos de Silício e Germânio (SiGe) na estequiometria 1:1 utilizando dois métodos o probabilístico de Monte Carlo e a Teoria do Funcional da Densidade. Empregamos para isso as duas simetrias a *zigzag* (10,0) e *armchair* (6,6), com 13,9 Å e 14,3 Å de diâmetro, respectivamente.

Iniciamos com o método de primeiros princípios, onde estudamos o SiGe cristalino, cuja estrutura é cúbica (*zincblend*). Realizamos o cálculo da energia total em função do parâmetro de rede, com isso, obtemos um parâmetro de rede de equilíbrio de 5,675 Å. Com relação à parte eletrônica, a estrutura de bandas mostra-se que o SiGe é um semicondutor de gap indireto e da ordem de 0,3 eV, indicando que os nanotubos de SiGe deverão possuir gap pequeno o que será de utilidade para dispositivos eletrônicos.

Para estudarmos os nanotubos, inicialmente estudamos a estrutura planar do SiGe na rede hexagonal (duas dimensões) e uma célula unitária de 120 átomos. Calculou-se a energia de coesão por unidade de SiGe do plano e do cristal. Mostrou-se que o plano de SiGe é menos estável que o cristal por cerca de 2 eV por unidade de SiGe, indicando a dificuldade de produção de estruturas planares. Este resultado era esperado, pois o Si e Ge apresentam sempre uma tendência de realizar ligações com hibridização  $sp^3$  (tetraédrica) e não as  $sp^2$  (planares).

Para ambas as quiralidades (*zigzag* e *armchair*), os valores encontrados para as energias de *strain* foram negativas, o que explica a superfície rugosa do tubo de SiGe, onde os átomos de Ge relaxaram para dentro do tubo e o de Si para fora, novamente indicando a preferência pela hibridização  $sp^3$ . As estruturas de bandas dos nanotubos *zigzag* e *armchair* mostram que ambos são semicondutores e possuem gap da ordem de 0,5 eV. Uma vez caracterizados os nanotubos, partimos para o cálculo dos defeitos dos nanotubos de SiGe. Os defeitos estudados foram antisítios e vacância. Para o defeito do tipo antisítios as energias de formação apresentaram valores baixos, o que justifica a não modificação das estruturas de bandas. Para o defeito do tipo vacância as energias de formação apresentaram valores altos comparados com os defeitos do tipo antisítio. A estrutura de bandas para as vacâncias apresentou que estados ocupados e vazios estão presente na região do gap. Para o caso da  $V_{Ge}$  no *armchair* o sistema tornou-se metálico.



Com o método de Monte Carlo calculemos também a estrutura cristalina do SiGe cúbico e obtivemos um parâmetro de rede de equilíbrio e de 5,66 Å. Obtivemos também que a energia de coesão dos tubos é de aproximadamente 2,1 eV superior ao cristal. Estes resultados estão muito próximos àqueles encontrados com o uso de DFT. Por outro lado para defeitos não obtivemos o mesmo sucesso. Esta diferença nos resultados é explicada usando o fato que com o uso do método de Monte Carlo trabalhamos com um potencial empírico (potencial de Tersoff) que foi parametrizado para estruturas que não envolvessem defeitos e no caso de defeitos é essencial um estudo da reconstrução da geometria nas proximidades do defeito o que somente é possível com métodos de primeiros princípios.

Calculamos também a energia por átomo para o sistema cristalino e cilíndrico (nanotubo). Para o cristal obtivemos que a energia por átomo é de -4,20 eV. Para as estruturas tubulares obtivemos uma energia por átomo de -3,20 eV para o *zigzag* e de -3,11 eV para o *armchair*. Através da energia por átomo podemos calcular a energia de coesão das duas estruturas. Obtivemos que o cristal de SiGe é a forma mais estável. Obtivemos que este é mais estável de 1,99 eV por unidade de SiGe em comparação com o nanotubo *zigzag* e por 2,16 eV em comparação com o nanotubo *armchair*. Novamente podemos perceber que os resultados são muito similares àqueles obtidos com a DFT.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] S. Iijima, Nature, 354, 56 (1991).

[2] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Goman, R. Savoy, J. Vasques e R. Beyers, Nature 363, 605 (1993).

[3] S. Iijima e T. Ichihashi, Nature 363, 603 (1993).

[4] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller e E. Teller, J. Chem. Physics 21, 1087 (1953).

[5] C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. 23, 69 (1951).

[6] Kohn W. e Sham L. J. Self Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. Physical Review **140**, A1133-A1138 (1965).

[7] W. Kohn, Rev. Mod. Phys. 71, 1253 (1999).

[8] D. M. Ceperley e B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).

[9] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. Solid State Physics, Harcourt Brace College Publishers, 1976

[10] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junqueira, P. Ordejón e D. Sánchez-Portal J. Phys. Cond. Matter 14, 2745 (2002).

[11] J. Tersoff, Phys. Rev. B **37**, 6991 (1988); J. Tersoff, Phys. Rev. B **38**, 9902 (1988); J. Tersoff, Phys. Rev. B **39**, 5566 (1989); J. Tersoff, Phys. Rev. B **41**, 3248 (1990).

[12] SICOV – Programa de simulação de Monte Carlo de sistemas covalentes em uma dada temperatura e pressão para um especificado número mínimo de ciclos. Desenvolvido por P.P.M. Venezuela –IF/USP (1997).

[13] M. P. Allen, D. J. Tildesley. Computer Simulation of Liquids, Oxford Science Publications, 1.ed., (1989).

[14] MINTMIRE, J. W. e WRITE C.T. Eletronic end structural properties of carbon nanotubes. **Carbon** v. 33, n. 7, p. 893-902, 1995

[15] BLASE, B.; RUBIO, A.; LOUIE, S. G.; COHEN, M. L. Stability and Band Gap Constancy of Boron Nitride Nanotubes. *Europhy. Lett.* V. 28, n. 5, p. 335-340, 1994.

[16] ZHAO, M.; XIA, Y.; ZHANG D. E MEI L. Stability and electronic structure of *AlN* nanotubes. *Phys. Ver. B* v. 68, n. 23, p. 235415 [1 -4], 2003