

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**ESTUDO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS DE NANOFIOS
DE INAS SUBMETIDOS A TENSÕES EXTREMAS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Leonardo Fernandes Sampaio

Santa Maria, RS, Brasil

2015

ESTUDO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS DE NANOFIOS DE INAS SUBMETIDOS A TENSÕES EXTREMAS

Leonardo Fernandes Sampaio

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Concentração em Física da Matéria Condensada, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Física.**

Orientador: Prof. Paulo Cesar Piquini

Santa Maria, RS, Brasil

2015

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Fernandes Sampaio, Leonardo

Estudo de primeiros princípios de Nanofios de InAs submetidos a tensões extremas / Leonardo Fernandes Sampaio.-2015.

56 f.; 30cm

Orientador: Paulo Cesar Piquini

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, RS, 2015

1. Nanofios 2. Modulo de Young 3. Rupturas I. Cesar Piquini, Paulo II. Título.

©2015

Todos os direitos autorais reservados a Leonardo Fernandes Sampaio. A reprodução de partes ou do todo deste trabalho só poderá ser feita mediante a citação da fonte.

Fone (0xx) 55 3025 4257; End. Eletr.: leo.fsampaio@gmail.com

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Programa de Pós-Graduação em Física**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado

**ESTUDO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS DE NANOFIOS DE INAS
SUBMETIDOS A TENSÕES EXTREMAS**

elaborada por
Leonardo Fernandes Sampaio

como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Física

COMISSÃO EXAMINADORA:


Paulo Cesar Piquini, Dr.
(Presidente/orientador)


Marcelo Pereira Machado, Dr. (UFPEL)


Luiz Fernando Schelp, Dr. (UFSM)

Santa Maria, 30 de março de 2015.

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Física
Universidade Federal de Santa Maria

ESTUDO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS DE NANOFIOS DE INAS SUBMETIDOS A TENSÕES EXTREMAS

AUTOR: LEONARDO FERNANDES SAMPAIO

ORIENTADOR: PAULO CESAR PIQUINI

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 30 de março de 2015.

Nanofios, devido às suas características estruturais únicas, são candidatos naturais para dispositivos condutores de eletricidade e calor. Quando estes nanofios formam parte de um dispositivo, podem estar sujeitos a tensões externas que podem alterar as suas propriedades intrínsecas. Neste trabalho estudaremos o comportamento mecânico e eletrônico de nanofios de InAs com diferentes diâmetros quando sujeitos a tensões externas extremas. Nossos cálculos usam a Teoria do Funcional da Densidade dentro da aproximação da densidade local para o funcional de exchange e correlação, como implementado no código computacional VASP. Nossos resultados revelam que os nanofios de InAs exibem um comportamento mecânico que depende da tensão externa e do diâmetro do nanofio. Para o nanofio mais estreito, observa-se um comportamento elástico da curva de tensão vs alongação (stress vs strain), seguido de ruptura do fio. Quando os nanofios tornam-se mais espessos, diferentes respostas às tensões extremas são observadas. Quando as primeiras ligações químicas são quebradas, os nanofios mudam de regime elástico para outro, com diferentes valores de módulo de Young. Quando mais e mais ligações químicas são quebradas, sempre do centro para as bordas, os nanofios apresentam um comportamento plástico antes da ruptura. Para cada um destes regimes mecânicos estrutura de bandas dos nanofios é também analisada.

Palavras-chave: Nanofios, Modulo de Young, Rupturas.

ABSTRACT

Master Thesis
Programa de Pós-Graduação em Física
Universidade Federal de Santa Maria

FIRST PRINCIPLES STUDY OF INAS NANOWIRES SUBJECTED TO EXTREME STRESS

AUTHOR: LEONARDO FERNANDES SAMPAIO

ADVISOR: PAULO CESAR PIQUINI

Local and date: Santa Maria, March 30, 2015.

The ability to manipulate materials at the atomic scale turn it possible to look for materials at the nanoscale that can supersede the performance of their bulk counterparts in specific tasks. Nanowires, due to their unique structural characteristics, are natural candidates for electric or heat conducting devices. When these nanowires take part of a circuit, they can subjected to an external stress that can change their intrinsic properties. In this work, we will be studying the mechanical and electronic behavior of narrow InAs nanowires, with different diameters, when subjected to extreme external stress. Our calculations use the Density Functional Theory, and the local density approximation to the exchange and correlation potential, as implemented in the VASP code. Our results reveal that the InAs nanowires exhibit a mechanical behavior which depends on the external stress and the nanowire diameter. For the narrowest diameter, it shows an elastic behavior followed by the rupture of the wire. As the nanowires turn thicker, different responses to the external stress take place. When the first chemical bonds are broken, the nanowire changes between elastic behaviors with different Young modulus. When more and more chemical bonds are broken (for the thicker nanowires), the nanowires show a plastic behavior, before the rupture. For each of these mechanical regimes, the electronic band structure of the nanowires is also analysed.

Keywords: Nanowires, Young Modulus, Rupture

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Imagem de nanofios de InAs crescidos via (a) <i>Molecular Beam Epitaxy - MBE</i> (Epitaxia por Feixe Molecular) e (b) <i>Metal-organic Vapor Phase Epitaxy - MOVPE</i> (Epitaxia Metal-Orgânica em Fase de Vapor). Extraído de http://www.fz-juelich.de/pgi/pgi-9/EN/Forschung/01-Nanowires/_node.html	13
Figura 2.1 – Ilustração das funções de onda para todos os elétrons representadas por linhas tracejadas, e das pseudofunções representadas por linhas sólidas. (SANTOS, 2011)	24
Figura 2.2 – Representação de uma barra prismática de área transversal uniforme, (GERE; THIMOSHENKO, 1983).	27
Figura 2.3 – Parte da barra prismática que representa um pedaço de corpo livre, onde há uma representação da aplicação da força, \vec{P} (GERE; THIMOSHENKO, 1983).	27
Figura 2.4 – Diagramas representado a tensão aplicada em função da deformação, que neste caso é o do aço (a) fora de escala (b) em escala, (GERE; THIMOSHENKO, 1983).	29
Figura 2.5 – Ilustração das seções retas dos nanofios de InAs de estrutura cristalina blenda de zinco, crescidos na direção [111]. Os nanofios têm diâmetros de 0,5 nm, 1,0 nm, 1,5 nm e 2,0 nm. Os átomos de In e de As são representados por círculos da cor verde e rosa, respectivamente. As ligações pendentes na superfície dos nanofios são saturadas com átomos de hidrogênio.	32
Figura 3.1 – Curva da energia total, em eV, em função da deformação longitudinal, para o nanofio de InAs com diâmetro de 0,5 nm	34
Figura 3.2 – Figura ilustrativa das configurações dos átomos de InAs, na célula de simulação do fio com 0,5 nm de diâmetro, em situações de tensão extrema. Em (b) temos um caso compressivo extremo ($\epsilon = -0,33$), e em (a) temos um caso distensivo extremo ($\epsilon = 0,18$).	35
Figura 3.3 – Gráfico das curvas de tensão vs deformação percentual que representam o resposta do nanofio de InAs de diâmetro de 0,5 nm frente a tensões longitudinais distensivas.	36
Figura 3.4 – Estruturas de bandas de energia para o nanofio de InAs com diâmetro de 0,5 nm para tensões compressivas ($\epsilon = -0,25$ até $-0,5$) e distensivas (de $\epsilon = 0,5$ até $0,25$).	37
Figura 3.5 – Curva da energia total, em eV, em função da deformação longitudinal, para o nanofio de InAs com diâmetro de 1,0 nm.	38
Figura 3.6 – Figura ilustrativa das configurações dos átomos de InAs, na célula de simulação do fio com 1,0 nm de diâmetro, em situações de tensão extrema. Em (a) temos um caso compressivo extremo ($\epsilon = -0,28$), e em (b) temos um caso distensivo extremo ($\epsilon = 0,99$).	39
Figura 3.7 – Gráfico das curvas de tensão vs deformação percentual que representam o resposta do nanofio de InAs de diâmetro de 1,0 nm frente a tensões longitudinais distensivas.	40
Figura 3.8 – Estruturas de bandas de energia para o nanofio de InAs com diâmetro de 1,0 nm para tensões compressivas ($\epsilon = -0,25$ até $-0,5$) e	

	distensivas (de $\varepsilon = 0,5$ até $0,25$).	41
Figura 3.9	– Curva da energia total, em eV, em função da deformação longitudinal, para o nanofio de InAs com diâmetro de 1,5 nm.	42
Figura 3.10	– Figura ilustrativa das configurações dos átomos de InAs, na célula de simulação do fio com 1,5 nm de diâmetro, em situações de tensão extrema. Em (a) temos um caso compressivo extremo ($\varepsilon = -0,28$), e em (b) temos um caso distensivo extremo ($\varepsilon = 0,80$).	42
Figura 3.11	– Gráfico das curvas de tensão vs deformação percentual que representam o resposta do nanofio de InAs de diâmetro de 1,5 nm frente a tensões longitudinais distensivas.	43
Figura 3.12	– Estruturas de bandas de energia para o nanofio de InAs com diâmetro de 1,5 nm para tensões compressivas ($\varepsilon = -0,25$ até $-0,5$) e distensivas (de $\varepsilon = 0,5$ até $0,25$).	44
Figura 3.13	– Curva da energia total, em eV, em função da deformação longitudinal, para o nanofio de InAs com diâmetro de 2,0 nm	45
Figura 3.14	– Figura ilustrativa das configurações dos átomos de InAs, na célula de simulação do fio com 2,0 nm de diâmetro, em situações de tensão extrema. Em (a) temos um caso compressivo extremo ($\varepsilon = -0,25$), e em (b) temos um caso distensivo extremo ($\varepsilon = 0,68$).	46
Figura 3.15	– Gráfico das curvas de tensão vs deformação percentual que representam o resposta do nanofio de InAs de diâmetro de 2,0 nm frente a tensões longitudinais distensivas.	46
Figura 3.16	– Estruturas de bandas de energia para o nanofio de InAs com diâmetro de 2,0 nm para tensões compressivas ($\varepsilon = -0,25$ até $-0,5$) e distensivas (de $\varepsilon = 0,5$ até $0,25$).	47
Figura 3.17	– Gráfico da energia em função da elongação para os nanofio de diferentes diâmetros.	48
Figura 3.18	– Valores de módulo de Young calculados para os nanofios de InAs com diferentes diâmetros. Os conjuntos de valores são agrupados de acordo com a regime mecânico durante o tensionamento distensivo dos nanofios. O círculos pretos fazem referência ao regime perfeitamente elástico. Os círculos vermelhos e azuis correspondem os valoresde módulo de Young para o regime elástico–plástico.	50

LISTA DE TABELAS

SUMÁRIO

RESUMO	4
ABSTRACT	5
1 UM GRANDE PASSO DENTRO DO PEQUENO	10
2 METODOLOGIA	15
2.1 Problema de muitos corpos	15
2.2 Aproximação Born-Oppenheimer	16
2.2.1 Resolvendo o Problema Eletrônico	17
2.3 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	18
2.4 Termo de Troca e Correlação	22
2.4.1 Teoria dos Pseudopotenciais	23
2.4.2 Projector Augmented Wave (PAW)	25
2.5 Tensão e Deformação	27
2.5.1 Teste de Tração	29
2.5.2 Elasticidade	30
2.5.3 Elasticidade e a Lei de Hooke	30
2.5.4 Análise Plástica	31
2.5.5 Propriedades Estruturais	31
3 RESULTADOS	33
3.1 Nanofio de diâmetro 0,5 nm	34
3.1.1 Análise Eletrônica	36
3.2 Nanofio de diâmetro 1,0 nm	37
3.2.1 Análise Eletrônica	40
3.3 Nanofio de diâmetro 1,5 nm	41
3.3.1 Análise Eletrônica	43
3.4 Nanofio de diâmetro 2,0 nm	45
3.4.1 Análise Eletrônica	46
3.5 Análises globais	48
3.5.1 Energia total vs deformação	48
3.5.2 Tensão vs deformação	49
4 CONCLUSÕES	51
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53

1 UM GRANDE PASSO DENTRO DO PEQUENO

Cada vez se torna mais concreto e definitivo que o tamanho assume papel de destaque e importância na recentíssima e fantástica ciência da manipulação da matéria. A nanotecnologia é diferente da biotecnologia, desde que anuncia já na própria palavra de definição o seu objeto de manipulação, que é a “bio”(vida), deixando claro com que materiais trabalha.

A nanotecnologia revela tão somente a dimensão em que a matéria é manipulada. Um (1) nanômetro é a bilionésima parte do metro (10^{-9} m). Nesta escala, as variações das propriedades dos materiais em relação à seus valores quando numa escala macroscópica tornam-se evidentes. Desse modo, o estudo de nanoestruturas é numa nova e fantástica fronteira a ser desbravada, com amplas possibilidades de descobrir-se materiais com propriedades específicas para diversas atividades. Numa perspectiva mais abrangente, vislumbra-se que este será o campo em que se darão as curas para várias doenças e para a criação de novos materiais (ROCO, 2013). O estudo das nanoestruturas demonstra que qualquer alteração, por menor que seja, em um material nessa escala, poderá acarretar mudanças significativas nas propriedades do material.

Um material metálico pode tornar-se isolante quando seu tamanho for da ordem de alguns nanômetros. Um sistema quimicamente inerte, como o ouro por exemplo, pode se tornar bastante reativo na forma de nanopartículas. As características magnéticas muito bem estabelecidas para alguns materiais em sua forma bulk, podem deixar de existir quando estes são preparados em escala nanométrica (MELO; PIMENTA, 2004).

Estas mudanças ocorrem nas propriedades, são devido a dois fatores primeiro efeitos de superfície segundo efeitos de confinamento quântico, estes efeitos surgem por que os átomos que se encontram na superfície do material estão expostos a um ambiente químico diferente daqueles que os elétrons de da interior do material estão sujeitos.

Para sistemas cristalinos, por exemplo, a proporção de átomos superficiais é desprezível e os efeitos de superfície têm pouca influência nas propriedades do material como um todo. A relação entre o superfície e o volume de um sistema na escala nanométrica é consideravelmente alta, para se ter uma ideia, em um cubo formado por 1000 átomos, ou seja, contendo 10 átomos dispostos ao longo de cada um dos lados, 600 deles estão na superfície do material, isto é, 60% dos átomos. O que significa que os efeitos de superfície não podem ser desprezados.

Os efeitos quânticos, por outro lado, ocorrem quando o comprimento de onda de um elétron em um material é da mesma ordem de grandeza da dimensão desse

material, isso limita o movimento desse elétron no material tornando-o quantizado naquela dimensão confinada. Logo, a nanociência busca entender os novos fenômenos que são observados na nanoescala, a nanotecnologia busca se aproveitar destas novas propriedades para desenvolver produtos e dispositivos para diferentes tipos de aplicações tecnológicas

Convém destacar que foi o físico norte-americano, Richard Phillips Feynman (1918-1988), hoje considerado um dos pioneiros também na área da computação quântica, que introduziu o conceito de manipulação da matéria em escalas nanoscópicas quando palestrou em 29 de dezembro de 1959, no Encontro Anual da Sociedade Americana de Física. Na palestra, intitulada *There is plenty of room at the bottom* (Há muito espaço lá embaixo) (FEYNMAN, 1959) Feynman abordou a criação, os limites e a manipulação na dimensão nano.

Tratou também sobre a possibilidade dos átomos serem observados individualmente e o quanto seria criativo e inovador dispor de átomos um a um da forma como se desejasse, isto é, arranjar átomos de acordo com o objetivo traçado. Isto propiciaria a síntese de qualquer substância que fosse quimicamente estável. Atualmente estas possibilidades de manipular materiais em escala atômica já fazem parte da atividade experimental na área da nanotecnologia (COHEN-TANNOUDJI, 1998).

Também é interessante dizer que os termos nanociência e nanotecnologia começaram a fazer parte dos textos acadêmicos a partir de 1987, um ano antes de Feynman morrer, pois o mencionado físico usava o termo manipulação em escala atômica. O termo nanotecnologia foi introduzido por Nório (TANIGUCHI, 1974) da Universidade de Ciências de Tóquio, em 1974, definindo que *nanotecnologia consiste no processo de separação, consolidação e deformação de materiais átomo por átomo ou molécula por molécula*.

A popularização de estudos em nanotecnologia se na década de 1980, com os trabalhos de (DREXLER, 1986), nesta época também que avanços experimentais significativos desenvolvendo nanomateriais tornaram-se possíveis com o desenvolvimento do microscópio de varredura por sonda (SPM - Scanning Probe Microscopy), que através de uma ponta extremamente fina, varre a superfície dos materiais em escala atômica permitindo assim obter informações acerca de sua topologia e de suas propriedades físicas .

As aplicações da nanotecnologia já são relevantes para o desenvolvimento tecnológico atual. Alvez (ALVEZ, 2005) em seu artigo "Nanotecnologia e Desenvolvimento" coloca: *Embora não muito comentadas, já existem aplicações da nanotecnologia voltadas para o desenvolvimento. Sua presença é notada na melhoria da fertilidade do solo e na produção de sementes, na fabricação de nanosensores, destinados ao monitoramento da saúde animal, na qualidade de sementes e, ainda, na remoção da contaminação do solo, via utilização de nanopartículas magnéticas*.

Tratam-se todas de aplicações claramente identificáveis tanto com setores importantes quanto com problemas salientes do contexto brasileiro.

Materiais podem ter tamanhos nanométricos em uma, duas ou três dimensões espaciais. Um caso específico de somente uma escala nanométrica são os filmes ultra-finos, com espessuras de algumas camadas atômicas (BOHN et al., 2014). Os nanofios, que serão objeto desta dissertação, são um caso de destaque de materiais com tamanhos nanométricos em duas de suas dimensões (XIA et al., 2013). Pontos quânticos são exemplos de materiais com todas dimensões em escala nanométrica (FOLSCH et al., 2014).

Para os nanofios, o caráter metálico ou semicondutor depende basicamente do tipo de material usado para produzir o fio. Além disso, algumas propriedades dos nanofios podem ser alteradas fazendo ajustes no parâmetro de rede durante seu processo de síntese, (CAROFF, 2009; MADELUNG; SCHULZ; WEISS, 2004; V.; GOSELE, 2005).

Na atualidade, os nanofios são produzidos por muitas técnicas de síntese, entre elas destacam-se: ablação por laser (FRANCESCHI et al., 2008), epitaxia de metalorgânicos na fase vapor (MOVPE), (KARAM et al., 1991), deposição química na fase vapor (CVD) (Y.CUI et al., 2001) e epitaxia por feixes moleculares (MBE), (FINNIE; HOMMA, 1999). As técnicas de epitaxia por feixes moleculares têm sido as mais populares para a fabricação de nanofios semicondutores de alta qualidade na figura como é possível ver na figura 1.1.

Nanofios, por sua característica estrutural, são candidatos naturais a dispositivos para transporte eletrônico e térmico. Em particular, nanofios de InAs possuem massas efetivas com valores inferiores a muitos semicondutores usuais, o que os coloca em posição de destaque para aplicações em transporte eletrônico e térmico (SANTOS; PIQUINI, 2010).

Nanofios semicondutores ocupam destaque na produção de dispositivos eletrônicos (LAW; GOLDBERGER; YANG., 2004; LU; LIEBER., 2006), Isso se deve em primeiro lugar à maior facilidade que se espera haver na integração destes nanofios às porções mesoscópicas de cristais semicondutores do que outras nanoestruturas, como nanotubos de carbono ou o grafeno.

Naturalmente um dos pré-requisitos de materiais candidatos a constituintes de dispositivos eletrônicos é robustez de suas características eletrônicas, ou seja, que estas propriedades não sejam muito sensíveis a pequenas variações estruturais dos materiais.

A conexão entre propriedades estruturais e eletrônicas implica na necessidade de técnicas altamente precisas de síntese e manipulação de nanosistemas. Neste aspecto também nanofios semicondutores, levam vantagem sobre sistemas como nanotubos ou folhas de grafeno, que apresentam respostas muito mais dramáticas à

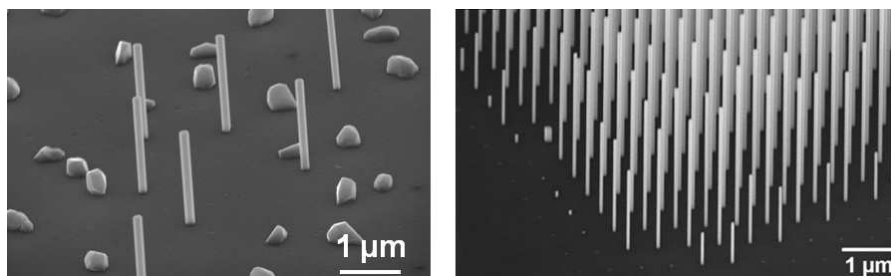


Figura 1.1: Imagem de nanofios de InAs crescidos via (a) *Molecular Beam Epitaxy - MBE* (Epitaxia por Feixe Molecular) e (b) *Metal-organic Vapor Phase Epitaxy - MOVPE* (Epitaxia Metal-Orgânica em Fase de Vapor). Extraído de http://www.fz-juelich.de/pgi/pgi-9/EN/Forschung/01-Nanowires/_node.html

variações no arranjo atômico que os compõe.

Neste trabalho usamos a Teoria do Funcional da Densidade (KOHN; SHAM, 1965), para estudar as propriedades mecânicas e eletrônicas de nanofios de Arseneto de Índio quando estes são submetidos a tensões longitudinais extremas. As variações na elongação dos nanofios de InAs foram desde um por cento (1%) do parâmetro de rede do nanofio chegando, em alguns casos, até o valor de menos vinte e cinco por cento (-25%) para casos de compressão e de até quase noventa por cento (90%) para os casos de distensão. Foram estudados ao todo quatro fios de InAs de diâmetros iguais à 0.5 nm; 1.0 nm; 1.5 nm; 2.0 nm.

Nossos resultados mostram que para até vinte por cento (20%) de variação na elongação do nanofio, independentemente do diâmetro, todos nanofios estudados apresentam comportamento elástico. Para distensões além de 20% observa-se, para o nanofio mais estreito, a quebra de uma ligação química e a ruptura do nanofio. Para os nanofios mais espessos observa-se a quebra de uma ligação no centro do nanofio, que leva a uma variação da resposta elástica do nanofio (diferente módulo de Young).

A medida que tensões maiores são aplicadas aos nanofios, mais ligações químicas são quebradas, do centro para a borda, levando a curvas de energia total versus deformação que revelam regimes elásticos-plásticos. Para compressões acima de 20% da elongação dos nanofios, estes perdem sua estrutura cristalina formando materiais amorfos.

A análise das estruturas de bandas dos diferentes nanofios, para todas as elongações estudadas, mostra que a largura da faixa proibida diminui quando o nanofio sofre distensões menores que 20%, com o correspondente fundo da banda de condução e o topo da banda de valência ocorrendo no ponto Γ . Para distensões além de 20%, à parte o caso do fio mais estreito que se rompe, observa-se um aumento da massa efetiva do elétron e um aumento da largura da faixa proibida. Para tensões compressivas observa-se uma diminuição na largura da banda proibida, com uma mudança gradual do fundo da banda de condução passando do ponto Γ para o

ponto *L*.

Determinamos a variação do módulo de young dentro das regiões elásticas e calculamos curvas de tensão versus deformação. Estas curvas sugerem um comportamento bastante distinto daquele do cristal, o que necessita investigações mais aprofundadas.

No capítulo 2 apresentamos a metodologia usada nesta dissertação. O capítulo 3 apresenta os resultados obtidos e por fim, no capítulo 4, são expostas as conclusões a que chegamos neste trabalho.

2 METODOLOGIA

Com o avanço dos estudos relacionados à mecânica quântica foi possível estudar sistemas em escala atômica e prever as propriedades físicas e químicas de materiais usando informações apenas dos átomos que os constituem. Para sistemas atômicos não relativísticos é preciso resolver a equação de Schrödinger. Sabe-se que para sistemas com três ou mais partículas esta equação não tem solução exata. Em função disso foram desenvolvidas metodologias que tornam possível obter uma solução aproximada do problema de muitas partículas. Neste capítulo, vamos discutir qual é a forma da equação de Schrödinger para sistemas com N partículas e alguns métodos para obter soluções aproximadas com base em cálculos de primeiros princípios.

2.1 Problema de muitos corpos

Quando o interesse é resolver a equação de Schrödinger, é de extrema importância que venhamos a conhecer a forma do operador hamiltoniano, H , associado. O hamiltoniano não relativístico de Schrödinger para M núcleos e N elétrons é dado por :

$$H = T_e + T_N + V_{NN} + V_{Ne} + V_{ee} \quad (2.1)$$

onde tem-se que :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \nabla_i^2, \quad (2.2)$$

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_\alpha^M \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2, \quad (2.3)$$

$$V_{NN} = \sum_{\alpha, \beta; \alpha < \beta}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|}, \quad (2.4)$$

$$V_{Ne} = \sum_\alpha^M \sum_i^N \frac{Z_\alpha e^2}{|R_\alpha - r_i|}, \quad (2.5)$$

$$V_{ee} = \sum_{i, j; i < j}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|}. \quad (2.6)$$

onde, T_e é o termo referente a energia cinética dos elétrons, T_N é a energia cinética dos núcleos, V_{NN} a interação núcleo-núcleo, V_{NE} a interação elétron-núcleo e por último V_{ee} a interação elétron-elétron. As letras r e R são, respectivamente, representam as coordenadas eletrônicas e nucleares.

Dado este operador hamiltoniano, a equação de Schrödinger independente do tempo é dada por:

$$H\psi(r, R) = E\psi(r, R) \quad (2.7)$$

Resolver esta equação de auto-valores de M núcleos e N elétrons acoplados requer uso de aproximações que a simplifiquem.

2.2 Aproximação Born-Oppenheimer

A aproximação Born-Oppenheimer (BORN; OPPENHEIMER, 1927) permite desacoplar o movimento nuclear do movimento eletrônico. Esta aproximação é conhecida como aproximação adiabática e se aplica devido à grande diferença das massas iônicas e eletrônicas. De fato, devido a esta diferença em suas massas a velocidade de um elétron será muito maior que as velocidades nucleares. Dentro desta aproximação, os elétrons se adaptam quase instantaneamente à quaisquer configurações assumidas pelos núcleos. Desse modo, para os elétrons é como se os núcleos estivessem parados, ao passo que para os núcleos é como se os elétrons estivessem no seu estado fundamental.

Matematicamente, este desacoplamento entre o movimento eletrônico e nuclear pode ser alcançado escrevendo-se a função de onda do sistema eletrônico-nuclear acoplado como um produto de uma função que depende das coordenadas nucleares por uma função que depende somente das coordenadas eletrônicas (na verdade, a função de onda eletrônica depende parametricamente das coordenadas nucleares).

Desse modo temos:

$$\Psi(r, R) = \Phi(R)\psi(r) \quad (2.8)$$

Substituindo esta função de onda na equação de Schrödinger resulta na separação do problema nuclear e eletrônico:

$$H_N \Phi(R) = E \Phi(R) \quad (2.9)$$

$$H_e \psi(r) = E_e \psi(r) \quad (2.10)$$

onde,

$$\begin{aligned} H_N &= T_N + E_e(r, R) \\ H_e &= T_e + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN} \end{aligned} \quad (2.11)$$

com V_{NN} na equação 2.11 assumindo um valor constante. Deste ponto em diante estaremos tratando somente o problema eletrônico.

2.2.1 Resolvendo o Problema Eletrônico

Mesmo após a simplificação introduzida pela aproximação Born-Oppenheimer, a solução do problema eletrônico continua muito complicada pois o termo de interação elétron-elétron faz com que tenhamos que tratar de um problema de muitos corpos acoplados. Busca-se então metodologias que resolvam o problema eletrônico de forma aproximada. Num destes métodos, chamado de Hartree-Fock, (SLATER, 1930; FOCK, 1930; HARTREE, 1928), descreve-se a função de onda eletrônica do estado fundamental como um produto antissimétrico de orbitais de partícula única, o qual é chamado de determinante de Slater (SLATER, 1930).

Uma das principais desvantagem do método de HF é que este não descreve a correlação eletrônica, ou seja, o movimento correlacionado dos elétrons não é levado em conta. Um único determinante de Slater (que representa uma possível configuração eletrônica) não é capaz de descrever tal fenômeno físico. O método de Hartree-Fock leva à uma solução de campo médio. Por outro lado, o método HF descreve a interação eletrônica conhecida como interação de troca de forma exata.

Existem metodologias que buscam sanar esta deficiência da metodologia (HF), as quais são chamadas de métodos pós-HF. Como exemplo destes métodos temos a interação de configurações (HEAD-GORDON et al., 1994) e a teoria de perturbação de Moller-Plesset (MOLLER; PLESSET, 1934). Estes métodos, entretanto, requerem um custo computacional elevado, sendo aplicados somente a sistemas com algumas dezenas de átomos.

Todos estes métodos (HF e pós-HF), têm como variável fundamental a função

de onda eletrônica $\psi(r)$.

2.3 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

A teoria do Funcional da Densidade (DFT), foi desenvolvida a partir de dois trabalhos (KOHN; SHAM, 1965; HOHENBERG; KOHN, 1964), com o propósito de resolver o problema de um gás de elétrons interagentes sob a ação de um campo externo, tendo a densidade eletrônica $\rho(r)$ como uma variável fundamental.

A metodologia DFT, está baseada em dois teoremas fundamentais como descrito em (KOHANOFF, 1976):

Teorema 1 *O potencial externo \hat{V}_r ao qual os elétrons estão sujeitos é determinado de forma unívoca pela densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$.*

Vamos provar a validade do teorema acima usando uma contradição. Esta demonstração é feita para o caso mais simples, sem considerar-se polarização de spin ou degenerescências. Consideramos dois potenciais $\hat{V}_1(r)$ e $\hat{V}_2(r)$ que são diferentes por mais de uma constante ($\hat{V}_1(r) \neq \hat{V}_2(r)$), e que levam à mesma densidade eletrônica, ou seja, $\rho_1(\mathbf{r}) = \rho_2(\mathbf{r})$.

Os operadores hamiltonianos, \hat{H}_1 e \hat{H}_2 , que descrevem estes dois sistemas têm como solução as funções de onda $\psi_1(r)$ e $\psi_2(r)$,

$$H_1\psi_1 = E_1\psi_1(r) \quad (2.12)$$

$$H_2\psi_2 = E_2\psi_2(r) \quad (2.13)$$

Desta forma temos que :

$$\begin{aligned} E_1 &= \langle \psi_1 | \hat{H}_1 | \psi_1 \rangle \leq \langle \psi_2 | \hat{H}_1 | \psi_2 \rangle \\ E_1 &\leq \langle \psi_2 | \hat{H}_2 | \psi_2 \rangle + \langle \psi_2 | \hat{H}_1 - \hat{H}_2 | \psi_2 \rangle \\ E_1 &\leq E_2 + \int \psi_2^*(r) [\hat{V}_1(r) - \hat{V}_2(r)] \psi_2(r) dr. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Usando a mesma lógica para E_2 , chegamos a seguinte relação:

$$\begin{aligned}
E_2 &= \langle \psi_2 | \hat{H}_2 | \psi_2 \rangle \leq \langle \psi_1 | \hat{H}_2 | \psi_1 \rangle \\
E_2 &\leq \langle \psi_1 | \hat{H}_1 | \psi_1 \rangle + \langle \psi_1 | \hat{H}_2 - \hat{H}_1 | \psi_1 \rangle \\
E_2 &\leq E_1 + \int \psi_1^*(r) [\hat{V}_2(r) - \hat{V}_1(r)] \psi_1(r) dr.
\end{aligned} \tag{2.15}$$

Agora se somarmos as equações (2.14) e (2.15) chegaremos à seguinte relação :

$$E_1 + E_2 \leq E_2 + E_1 \tag{2.16}$$

o que é um absurdo. Isso demonstra o teorema 1.

Uma consequência deste teorema é que a energia do estado fundamental pode ser escrita como um funcional da densidade eletrônica.

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + U[\rho_0] + V_{ext}[\rho_0] \tag{2.17}$$

onde, $T[\rho_0]$ representa o funcional da energia cinética, $U[\rho_0]$ descreve o funcional das interações elétron-elétron $V_{ext}[\rho_0]$ representa o funcional que descreve a interação dos elétrons com um campo externo.

Teorema 2 *Um funcional universal para a energia pode ser definido em termos da densidade eletrônica. O estado fundamental exato é o mínimo global deste funcional.*

Como já vimos, a energia total pode ser escrita como um funcional da densidade. Dado que as expressões para a energia cinética e para as interações elétron-elétron são as mesmas para todos e quaisquer sistemas eletrônicos, podemos escrever o funcional da energia total, $E[\rho]$, em termos de um funcional universal, $F[\rho]$, que engloba o termo o termo cinético e o termo de interação elétron-elétron. Assim, temos:

$$E[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + V_{ext}[\rho] = F[\rho] + V_{ext}[\rho] \tag{2.18}$$

A energia dos estado fundamental é definida por uma densidade única (do estado fundamental), $\rho_0(r)$,

$$E_0[\rho_0] = F[\rho_0] + V_{ext}[\rho_0] = \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle \tag{2.19}$$

Pelo princípio variacional, uma densidade diferente, $\rho_1(r)$, levará a uma energia total cujo valor é maior que $E[\rho_0]$

$$E[\rho_0] = \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle < \langle \psi_1 | H | \psi_1 \rangle = E[\rho_1] \tag{2.20}$$

Segue-se disso que a densidade que minimiza a energia total é a densidade correta para o estado fundamental, demonstrando o teorema 2.

Assumindo que $U[\rho] = U_H[\rho] + E_{xc}$, com $U_H = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}$ representando a interação de Hartree (Coulombiana), E_{xc} descrevendo as interações de troca e correlação, e que $V_{ext}[\rho] = \int v_{ext}\rho(r)dr$, podemos escrever $E[\rho]$ como :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{XC}[\rho] + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.21)$$

onde $T_s[\rho]$ é a expressão da energia cinética de um gás de elétrons não interagentes. A correlação (dinâmica) resultante do movimento eletrônico correlacionado que é decorrente da cinética dos elétrons é assumida ser descrita pelo termo E_{xc} .

Minimizando a equação 2.21, com relação a ρ , sujeito ao vínculo conservação do número de elétrons :

$$\delta \left[E[\rho] - \mu \left(\int \rho(r)dr - N \right) \right] = 0 \quad (2.22)$$

onde μ e o multiplicador de Lagrange, temos:

$$\int \delta\rho(\vec{r}) \left[\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta\rho} + v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho} - \mu \right] = 0 \quad (2.23)$$

Dessa forma temos que :

$$\mu = \left[\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta\rho} + v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho} \right] \quad (2.24)$$

O potencial efetivo de Kohn e Sham v_{ef} é definido por:

$$v_{ef} = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}). \quad (2.25)$$

onde o potencial de troca e correlação v_{xc} é dado por :

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta}{\delta\rho} E_{xc}. \quad (2.26)$$

A energia cinética do sistema e dada por :

$$T_s[\rho] = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \psi_i(\vec{r})^* \nabla_{r_i}^2 \psi_i(\vec{r}) dr. \quad (2.27)$$

A solução da equação 2.23, pode ser obtida notando-se que o integrando desta equação é equivalente a uma equação de Schrodinger de uma partícula, dada por :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{ef}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}). \quad (2.28)$$

com a densidade eletrônica como :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_{\sigma} |\phi_i(\vec{r}, \sigma)|^2 \quad (2.29)$$

As equações de (2.25), (2.28) e (2.29) são chamadas de equações de Kohn e Sham. A equação (2.28), é uma equação diferencial que deve ser resolvida de forma auto-consistente.

Tal procedimento pode ser escrito pela seguinte maneira :

1. Propõe-se uma densidade de carga inicial $\rho_0(r)$,
2. Constroi-se um potencial efetivo $v_{ef}(r)$,
3. Resolve-se a equação (2.28) e encontra-se os orbitais de KS, $\phi_i(\vec{r})$,
4. Estima-se uma nova densidade de carga, $\rho_1(\vec{r})$, e compara-se com $\rho_0(\vec{r})$, observando-se um critério de convergência pré estabelecido. Se este critério de convergência for satisfeito, o processo auto-consistente termina. Caso contrário, o processo reinicia com $\rho_1(r)$ no lugar de $\rho_0(r)$.

Uma vez obtida a densidade de carga auto-consistente, pode-se determinar e energia total do sistema, assim como outras propriedades.

A energia total do sistema será escrita da seguinte forma:

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}') d\vec{r}d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \int \rho(\vec{r})v_{xc}(\vec{r})d\vec{r} + E_{xc}[\rho] \quad (2.30)$$

Apesar de a DFT ser uma teoria exata, a expressão para o termo de troca e correlação não é conhecida, logo, é de grande importância que se use aproximações confiáveis para este termo, como será descrito a seguir.

2.4 Termo de Troca e Correlação

A aproximação mais simples para o termo de troca e correlação foi apresentada no artigo seminal de HK. Esta aproximação recebeu o nome de aproximação da densidade local (LDA). Tal aproximação para o termo de troca e correlação E_{xc}^{LDA} é calculada da seguinte maneira :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \epsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)]\rho(r)d^3r \quad (2.31)$$

onde temos que o termo de $\epsilon_{xc}^{hom}[\rho]$ refere-se ao termo de troca e correlação, por unidade de volume, de um sistema eletrônico homogêneo que possui uma densidade ρ .

Vamos reescrever a equação 2.31 da seguinte maneira;

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int (\rho(\vec{r}))[\epsilon_x(\rho(\vec{r})) + \epsilon_c(\rho(\vec{r}))]dr \quad (2.32)$$

O termo de troca ϵ_x para o gás homogêneo é obtido através de (VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2004), cujo resultado é dado por;

$$\epsilon_x(\rho(\vec{r})) = -\frac{3}{4}e^2\left(\frac{r}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}\rho(\vec{r})^{\frac{4}{3}} \quad (2.33)$$

A equação que descreve ϵ_c foi proposta por (CEPERLEY; ALDER, 1980), que resolveram o problema de um gás de elétrons uniforme e interagente através do método de Monte Carlo .

Algumas limitações conhecidas da aproximação LDA :

1. Superestima as energias de ligação e dissociação em moléculas e sólidos e de ionização em átomos com erros que podem variar de 10% a 20%
2. Subestima o gap de energia em até 50% em materiais semicondutores e isolantes
3. Subestima a distâncias de ligação de 1% a 3%

Devido a sua própria construção, a aproximação LDA é a mais apropriada para sistemas onde a densidade eletrônica é quase uniforme. Na tentativa de melhor descrever sistemas com densidade eletrônica que variam significativamente ponto a ponto, foram incorporados efeitos da não homogeneidade no funcional da energia de troca e correlação. Esta é a base da aproximação do gradiente generalizado,

(GGA)(PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996), onde leva-se em conta não somente o valor da densidade no ponto como também o valor do gradiente da densidade no ponto.

Os cálculos realizados para estimar propriedades eletrônicas e estruturais de nano-sistemas, dentro da DFT, devem usar aproximações para resolver as equações de Kohn e Sham. Uma aproximação é aquela para o termo de troca e correlação, para a qual usamos a aproximação da densidade local (LDA). Uma outra aproximação importante é usada para tratar diferentemente as funções de ondas de elétrons do caroço iônico e dos elétrons de valência.

Os elétrons do caroço iônico não são muito afetados se uma ligação química é realizada. Assim, se o ambiente em que os átomos estão imersos for modificado, as funções de onda dos elétrons do caroço não serão praticamente alteradas. Isso não ocorre com os elétrons de valência, os quais participam diretamente das ligações químicas.

Uma vez que estamos interessados em descrever as ligações químicas, que irão determinar as principais propriedades físicas e químicas do material, introduzimos uma aproximação que simplifica o problema, tratando diferentemente os elétrons do caroço iônico e os elétrons de valência.

Descrevemos brevemente duas aproximações, a teoria dos pseudopotenciais e o método AW. Depois disso discutiremos o método PAW, que foi utilizado nesse trabalho.

2.4.1 Teoria dos Pseudopotenciais

A teoria dos Pseudopotenciais (PS), tem como finalidade simplificar as contas relacionadas a estrutura eletrônica, pois os elétrons do caroço não são tratados explicitamente no processo auto consistente usado para resolver as equações de Kohn-Sham. Nesta teoria substitui-se o potencial devido aos núcleos atômicos mais o potencial dos elétrons do caroço por um potencial de caroço iônico chamado de pseudopotencial.

Uma das formas de pseudopotencial mais utilizada é aquela conhecida como pseudopotencial de norma conservada. Estes classe de pseudopotenciais satisfaz as seguintes condições (TROULLIER; MARTINS, 1991).

1. O hamiltoniano real e o pseudo-hamiltoniano devem possuir os mesmos auto valores, para os estados de valência,
2. A função de onda de todos os elétrons normalizada (AE) e a pseudofunção de onda de valência normalizada (PS) devem ser iguais para $r > r_c$,

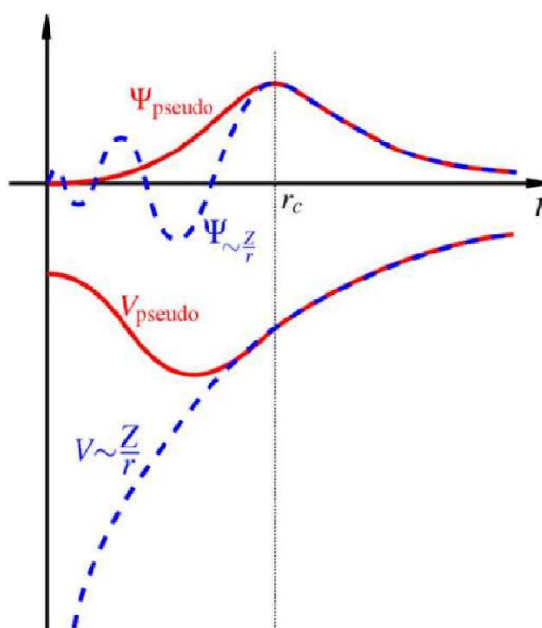


Figura 2.1: Ilustração das funções de onda para todos os elétrons representadas por linhas tracejadas, e das pseudofunções representadas por linhas sólidas. (SANTOS, 2011)

3. A integral da densidade de carga de $r=0$ até $r=r_c$ das funções de onda AE e PS devem ser iguais para cada estado de valência,
4. As derivadas logarítmicas das funções de onda AE e PS e suas primeiras derivadas em relação a energia devem coincidir para $r > r_c$,

onde (r_c) é o raio de corte, definido próximo ao último máximo da função de onda que descreve todos os elétrons a figura 2.1 ilustra esquematicamente uma pseudofunção de onda (pseudopotencial) e a correspondente função de onda real (potencial real).

O método das ondas aumentadas (AW - do Inglês Augmented Waves), foi desenvolvido com base nas ideias de Slater (SLATER, 1937). Esta metodologia construída inicialmente para tratar sistemas cristalinos, separa o cristal em duas regiões: (I) uma região atômica esférica centrada no átomo (nesta região as funções de onda são escritas em termos das funções de Bessel esféricas), e (II) na região conhecida como região intersticial, onde as funções de onda dos elétrons são descritas por ondas planas. A função de onda resultante é dada por uma combinação entre as funções de onda na região (I) e na região (II) devendo ser contínua, com derivadas primeiras contínuas, na região de encontro das duas regiões.

2.4.2 Projector Augmented Wave (PAW)

O método Projector Augmented Wave (PAW), foi criado por Peter Blöchl em 1994 (BLOCH, 1994). Este método apresenta uma grande eficiência computacional quando aplicado à DFT, pois faz uso das vantagens numéricas da teoria dos pseudo-potenciais, ao mesmo tempo em que consegue manter as características nodais das funções de onda dos elétrons do caroço. A ideia do método PAW é construir um operador que transforme a função de onda real AE, com toda sua bagagem de informação, em funções de onda auxiliares, as quais possuem uma expressão matemática mais apropriada a uma resolução numericamente rápida, mantendo a precisão em seus resultados.

As funções de onda auxiliares são, em geral, representadas por uma expansão em termos de ondas planas. Iniciando com as funções auxiliares suaves $|\tilde{\psi}\rangle$ (representadas por um número pequeno de ondas planas), define-se um operador transformação T tal que :

$$|\psi_n\rangle = T|\tilde{\psi}_n\rangle \quad (2.34)$$

isto é, o operador mapeia as funções auxiliares $|\tilde{\psi}\rangle$ nas funções reais $|\psi\rangle$. Os valores esperados do operador podem ser escritos em termos dos $|\tilde{\psi}\rangle$ como segue:

$$\langle A \rangle = \sum_n \langle \psi_n | A | \psi_n \rangle = \sum_n \langle \tilde{\psi} | T^\dagger A T | \tilde{\psi}_n \rangle. \quad (2.35)$$

O que é necessário aqui é determinar o operador T , tal que a função de onda auxiliar seja bem comportada (numericamente conveniente, sem nós, contínua e com derivada contínua). Começa-se definindo um conjunto completo de estados iniciais e finais (base atômica), tal que para qualquer $|\phi_i\rangle$, temos que :

$$|\phi_i\rangle = T|\tilde{\phi}_i\rangle. \quad (2.36)$$

Os estados finais são as funções de onda parciais dos elétrons de valência $|\phi_i\rangle$, onde $i = \vec{R}, l, m, \alpha$. Estas ondas parciais, são soluções da equação de Schrödinger atômica.

Em seguida constroi-se as funções de onda parciais auxiliares $|\tilde{\phi}_i\rangle$, tal que $|\phi_i\rangle$ e $|\tilde{\phi}_i\rangle$ são idênticas além de um raio corte r_c .

$$|\tilde{\phi}_i\rangle = |\phi_i\rangle \quad ; \quad \text{para} \quad |\vec{r} - \vec{R}| > r_c \quad (2.37)$$

Assumindo a expressão para T como :

$$T = 1 + \sum_r S_r, \quad (2.38)$$

onde S_r são as contribuições atômicas, teremos, de acordo com a definição de T :

$$|\phi_i\rangle = |\tilde{\phi}_i\rangle + S_r |\tilde{\phi}_i\rangle \quad (2.39)$$

$$S_r |\tilde{\phi}_i\rangle = |\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle \quad (2.40)$$

$$S_r = \sum_j (|\phi_j\rangle - |\tilde{\phi}_j\rangle) \langle \hat{P}_j | \tilde{\phi}_i \rangle \quad (2.41)$$

o que leva a:

$$T = 1 + \sum_j (|\phi_j\rangle - |\tilde{\phi}_j\rangle) \langle \hat{P}_j |. \quad (2.42)$$

As funções $\langle \hat{P}_i |$ são denominadas de projetoras e devem satisfazer as seguintes condições:

1. Ser localizadas nas suas próprias regiões de definição, que são as regiões interiores aos raios de corte
2. Obedecer a relação de biortogonalidade $\langle \hat{P}_i | \tilde{\phi}_j \rangle$

O papel das funções projetoras é verificar e definir o carácter atômico (s,p,d,f) das funções de onda parciais. Assim, realiza-se o cálculo auto-consistente com as funções de ondas auxiliares, as quais são suaves nas regiões atômicas e, ao final, recupera-se o carácter nodal da função de onda real através da aplicação do operador T :

$$|\psi_n\rangle = \tilde{\psi}_n + \sum_j (|\phi_j\rangle - |\tilde{\phi}_j\rangle) \langle \tilde{P}_j | \tilde{\psi}_n \rangle \quad (2.43)$$

De posse da função de onda real, constrói-se a densidade de carga e, a partir desta densidade, obtém-se as propriedades do sistema.

No que segue, até o final deste capítulo, discutimos alguns conceitos básicos sobre a teoria elástica de materiais contínuos.

2.5 Tensão e Deformação

Os conceitos de tensão e deformação podem ser ilustrados, por exemplo, considerando-se uma barra prismática de seção transversal constante em todo seu comprimento.

Na figura 2.2, supõe-se que a barra é carregada nas extremidades por forças axiais, \vec{P} , que produzem um alongamento uniforme ou tração na barra. Se efetuarmos um corte imaginário (seção mm) na barra, normal ao seu eixo, podemos isolar um pedaço como se fosse um corpo livre, como é ilustrado na figura 2.3. A força \vec{P} é aplicada na extremidade da direita, aparecendo à esquerda as forças que traduzem a ação da parte removida sobre a que ficou.

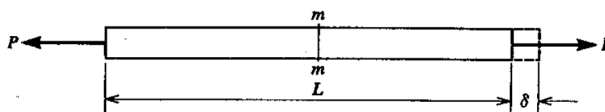


Figura 2.2: Representação de uma barra prismática de área transversal uniforme, (GERE; THIMOSHENKO, 1983).

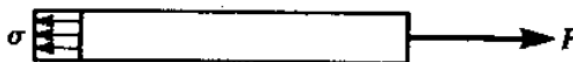


Figura 2.3: Parte da barra prismática que representa um pedaço de corpo livre, onde há uma representação da aplicação da força, \vec{P} (GERE; THIMOSHENKO, 1983).

Esta força sobre a barra prismática é igualmente distribuída em toda a seção transversal, assim como a pressão hidrostática sobre uma superfície imersa. Se denomina tensão mecânica, σ , ao valor da distribuição de forças por unidade de área em torno de um ponto material dentro de um corpo ou meio contínuo. Na mecânica dos meios contínuos, tensão é uma medida da intensidade das forças internas agindo entre as partículas de uma seção transversal imaginária de um corpo material deformável. Essas forças internas são forças de reação contra as forças externas aplicadas no corpo.

Forças externas são ou forças de superfície ou forças de campo. Como o corpo deformável carregado é admitido como contínuo, as forças internas são distribuídas continuamente por dentro do volume do corpo material, ou seja, a distribuição de tensões é expressa com uma função contínua de coordenadas espaciais e temporais. Supondo que a tensão seja uniformemente distribuída sobre toda a seção transversal, como mostra a figura 2.3, é possível observar que a resultante das forças é dada pelo produto da tensão σ pela área A da seção transversal da barra. Além disso o equilíbrio do corpo, ilustrado pela figura 2.3, pode ser visto resultado ser igual em intensidade e oposto em sentido à força \vec{P} .

Assim chegamos há :

$$\sigma = \frac{P}{A} \quad (2.44)$$

Aqui devemos levar em conta o valor absoluto de \vec{P} , pois a grandeza σ é um escalar. A equação (2.44), é válida para uma tensão uniforme numa barra prismática. É possível observar que σ tem unidade de tensão, pois é igual força e dividida uma área, isto é, Newton por metro quadrado ou Pascal. Quando a barra está sendo alongada pela força \vec{P} , como ilustrado na figura (2.2), a tensão resultante é a tensão de tração. Se as forças estiverem no sentido oposto, comprimindo a barra, a tensão é de compressão.

Existem algumas condições básicas que devem ser respeitadas para que a equação 2.44, seja válida: a tensão (σ) deve ser uniforme sobre toda seção transversal; quando a carga \vec{P} atuar no centróide da seção transversal. Quando a carga \vec{P} não atua no centróide aparece uma flexão na barra, a qual irá exigir uma análise mais detalhada. Neste trabalho admite-se que a força é aplicada no centróide. O alongamento total da barra que é denominado (δ). O alongamento específico, é chamado de deformação (ε), é calculado da seguinte forma:

$$\varepsilon = \frac{\delta}{L} \quad (2.45)$$

Onde L é comprimento total da barra. A deformação, ε (em inglês *strain*), é uma quantidade adimensional. Se a barra estiver sob tração, ter-se-á uma deformação de tração, representando um alongamento do material. Já se a barra estiver sob compressão tem-se uma deformação de compressão o que significa que as seções transversais adjacentes estão se aproximando uma da outra.

2.5.1 Teste de Tração

A relação entre as tensões e as deformações para um determinado material é encontrada através do diagrama de teste de tração. Num material, em geral uma barra prismática, as forças atuantes e deformações resultantes são medidas à proporção que a tensão (em inglês *stress*) aumenta. Calcula-se a tensão dividindo a força aplicada pela área da seção transversal da barra. A deformação específica é determinada tomando-se a razão entre alongamento pelo comprimento, ao longo da direção crescimento do material. Deste modo se obtém um diagrama de tensão vs deformação, para o material em estudo.

A forma típica de um diagrama tensão-deformação, por exemplo, no caso de uma estrutura como o aço, está representada na figura (2.4), onde as deformações axiais estão representadas no eixo horizontal, com as tensões correspondentes sendo dadas pelas ordenadas dos pontos das curvas (OABCDE).

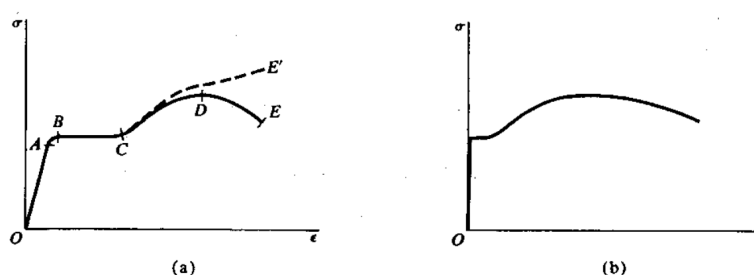


Figura 2.4: Diagramas representado a tensão aplicada em função da deformação, que neste caso é o do aço (a) fora de escala (b) em escala, (GERE; THIMOSHENKO, 1983).

De O a A as tensões são diretamente proporcionais às deformações, logo, o diagrama apresenta uma característica linear. Além desse ponto, a proporcionalidade não existe mais e o ponto A é chamado de limite de proporcionalidade. Com o aumento da carga, as deformações crescem mais rapidamente do que as tensões até um ponto B onde uma deformação considerável começa a aparecer sem que haja um aumento apreciável da força de tração. Esse fenômeno é conhecido como escoamento do material e a tensão no ponto B é chamada de tensão de escoamento na região BC, diz-se que o material tornou-se plástico.

A barra pode realmente deformar-se plasticamente na ordem de 10 a 15 vezes o alongamento ocorrido até o limite de proporcionalidade. No ponto C, o material começa a apresentar resistência adicional ao aumento da carga, acarretando no acréscimo da tensão para um aumento da deformação, atingindo um valor máximo ou tensão máxima ponto D. Além desse ponto, a maior deformação é acompanhada por uma redução de carga ocorrendo finalmente a ruptura do material no ponto E. É possível descrever diagramas semelhantes para qualquer material sob compres-

são estabelecendo tensões características, tais como o limite de proporcionalidade, escoamento e tensão máxima.

2.5.2 Elasticidade

O diagrama de tensão, visto na figura (2.4), ilustra o comportamento de vários materiais quando são carregados por tração. Quando o material estudado é descarregado, isto é, a carga tende a zero a deformação sumirá parcial ou completamente.

Esta propriedade do material, pela qual tende a recuperar seu estado normal, é a elasticidade. Quando o material volta completamente à forma original é chamado de perfeitamente elástico. Se o retorno for parcial é chamado de parcialmente elástico. Neste último caso a deformação que permanece depois de retirada a carga é denominada deformação permanente.

Ao se fazer um teste de tração em um determinado material, a carga pode ser elevada até um certo valor (pequeno) e em seguida removido. Não havendo deformação permanente, isto é, se a deformação da barra voltar a zero, o material é elástico até aquele valor atingido pela carga. Esse processo de carregar e descarregar o material pode ser repetido para valores de cada vez mais altos, chegando a um valor em que ocorra deformações permanentes, ou seja, que a deformação não retome mais seu valor zero quando da retirada do carregamento da barra.

Desta maneira pode-se determinar a tensão que representa o limite superior da região elástica; esta tensão é chamada de limite elástico. A tensão máxima possível num teste de tração é conhecida também por tensão de ruptura. Até agora as discussões admitiram que o material a ser estudado respeitava a Lei de Hooke. Vamos ver como é o comportamento da estrutura quando, na tração e na compressão, as tensões excedem o limite de proporcionalidade.

2.5.3 Elasticidade e a Lei de Hooke

Quando um material se comporta elasticamente e apresenta, também, uma relação linear entre a tensão e a deformação diz-se que o material é linearmente elástico. Esta é uma propriedade extremamente importante de muitos sólidos incluído a maioria dos metais, plásticos, madeira, concreto e cerâmicas. A relação linear entre tensão e deformação pode ser expressa da seguinte forma:

$$\sigma = Y\epsilon \quad (2.46)$$

onde Y é uma constante de proporcionalidade conhecida como módulo de elasticidade do material. Este é o coeficiente angular da reta em um diagrama tensão-deformação e é diferente para cada material. Na maioria dos materiais o módulo de elasticidade sob compressão é igual ao das distensões. Nos cálculos, as tensões e deformações de tração são, em geral, consideradas positivas, enquanto as de compressão são negativas. O módulo de elasticidade é conhecido também como módulo de Young.

2.5.4 Análise Plástica

O diagrama de tensão e deformação dos materiais pode, em geral, ser determinado com boa precisão. Supõe-se que o material obedeça a lei de Hooke até o ponto de escoamento. Um material que escoar sem deformação é dito perfeitamente elástico. No momento que se chega no ponto de escoamento, a deformação torna-se tão grande que a estrutura perde sua utilidade. Um material com uma zona elástica linear, seguida por outra perfeitamente plástica é chamado de elástico-plástico, a análise feita dentro dessa hipótese é chamada análise plástica ou análise limite da estrutura.

2.5.5 Propriedades Estruturais

Para estudar as propriedades mecânicas dos nanofios de InAs para os quatro casos com diâmetros diferentes (0.5nm; 1.0nm; 1.5nm; 2.0nm), foi feita primeiramente um análise da variação da energia total em relação ao parâmetro de rede. Por meio destes dados foi possível identificarmos regimes elásticos, plásticos e também a ruptura total para o caso de menor diâmetro.

Depois de identificarmos as diferentes regiões elásticas, calculamos o valor do módulo de young. Para que isso fosse possível, inicialmente ajustamos as curvas de energia total em função da alongação, dentro das regiões elásticas, usando uma expansão em série de potências. Um ajuste quadrático é indicativo de um comportamento elástico harmônico. Após encontrarmos o polinômio do segundo grau, fez-se a derivada segunda deste polinômio chegando a um dado valor, multiplicamos este valor pelo valor da carga elementar do elétrons ($1,602 \times 10^{-19}$), para que seja possível encontrarmos o valor do módulo de young nas unidades coerentes segundo o sistema internacional de unidades, que é dado em giga pascal (GPa).

Termos de ordem mais alta (cúbicos, quárticos) indicam não-harmonicidade,

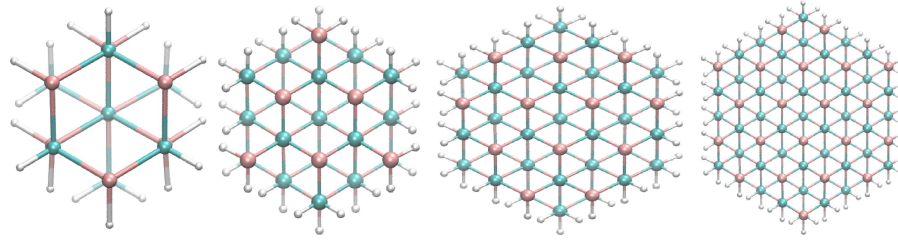


Figura 2.5: Ilustração das seções retas dos nanofios de InAs de estrutura cristalina blenda de zinco, crescidos na direção [111]. Os nanofios têm diâmetros de 0,5 nm, 1,0 nm, 1,5 nm e 2,0 nm. Os átomos de In e de As são representados por círculos da cor verde e rosa, respectivamente. As ligações pendentes na superfície dos nanofios são saturadas com átomos de hidrogênio.

embora isso não implique necessariamente uma resposta plástica aos esforços mecânicos externos. O valor do módulo de Young, Y , para cada valor de tensão aplicada nos nanofios, é estimado a partir do valor do coeficiente quadrático da expansão em série de potências.

Após isso, é necessário calcularmos o valor do volume de cada nanofio para cada tensão que ele for submetida, para que isso seja possível, analisamos a direção de crescimento dos nanofios e ao fazer um corte da área de secção reta, como é mostrado na figura 2.5, foi possível ver que poderíamos aproximar pelo volume de um hexágono regular, este volume é calculado para cada nova configuração que o sistema e submetido, pois o volume tem uma dependência do raio (r) e da altura (H), os quais assumem um valor diferente para cada configuração como é mostrado na equação (2.47).

$$V = \left(\frac{3(r)^2\sqrt{3}}{2} \right) (H). \quad (2.47)$$

onde r é o raio do nanofio e H é o comprimento da célula unitária na direção de crescimento do nanofio, Por fim usamos a equação (2.48), para calcular o valor do módulo de young ponto a ponto dentro de cada regime elástico.

$$Y = \left(\frac{1}{V} \right) \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon^2} \right) \quad (2.48)$$

3 RESULTADOS

Neste capítulo apresentamos os resultados de nosso estudo de primeiros princípios de nanofios de InAs de diâmetros 0,5 nm, 1,0 nm, 1,5 nm e 2,0 nm. Os nanofios de InAs têm estrutura cristalina blenda de zinco, são crescidos na direção cristalográfica [111] e têm seção reta hexagonal, ver figura (2.5). As ligações pendentes na superfície são saturadas com átomos de hidrogênio. As células de simulação são tetragonais, com as dimensões perpendiculares à direção de crescimento sendo tais que um fio numa célula de simulação não interaja com suas imagens nas células vizinhas (região de vácuo $\simeq 12 \text{ \AA}$). As funções de Bloch são expressas em termos de uma base de ondas planas. O tamanho da base de ondas planas é dado em função de uma energia de corte, que estabelece o maior valor de número de onda na expansão. A energia de corte usada em nossos cálculos foi de 600 eV.

As quantidades extensivas (dependentes do volume da célula unitária) foram calculadas como médias em pontos especiais da zona de Brillouin unidimensional dos nanofios. Estes pontos especiais foram gerados de acordo com o esquema de Monkhorst-Pack (MONKHORST; PACK, 1976). Utilizamos 4 pontos especiais ao longo da direção de crescimento do nanofio. As interações de exchange e correlação foram simuladas através da aproximação do gradiente generalizado de Perdew e Wang (PERDEW et al., 1992). Todos os cálculos foram realizados usando o código computacional VASP (KRESSE; FURTHMULLER, 1996, 2006).

Para cálculos de primeiros princípios que utilizam uma base de ondas planas para representar as funções de Bloch do sistema, deve-se tomar um cuidado especial quando o volume da célula unitária varia. O tamanho da base de ondas planas (número de ondas planas) deve ser escolhido de tal forma que a energia total convirja (não varie em função do tamanho da base) para o maior volume de célula unitária que considerarmos. Esta convergência da energia total com o número de ondas planas foi observada em todos os casos que estaremos apresentando neste capítulo.

As tensões externas distensivas e compressivas aplicadas ao longo do eixo dos nanofios foram obtidas variando-se apropriadamente o parâmetro de rede de equilíbrio destes nanofios. Consideramos valores de parâmetro de rede variando de 1% em 1%. Para cada valor de parâmetro de rede considerado, otimizamos as coordenadas dos átomos dentro da célula unitária, satisfazendo um critério de força atômica de $1 \times 10^{-3} \text{ eV/\AA}$. O critério para convergência na energia total dos cálculos auto-consistentes realizados para a solução das equações de Kohn-Sham foi de $1 \times 10^{-4} \text{ eV}$.

3.1 Nanofio de diâmetro 0,5 nm

O primeiro caso estudado foi o nanofio de diâmetro 0,5 nm. A figura (3.1) mostra a curva de energia total (E) versus deformação percentual (ε) para este nanofio. Para tensões compressivas observa-se que, próximo a 25% de compressão do parâmetro de rede, a curva deixa de apresentar um comportamento característico de um regime elástico, passando a um regime plástico, onde o nanofio tem uma estrutura que pode ser considerada amorfa, ver figura (3.2b).

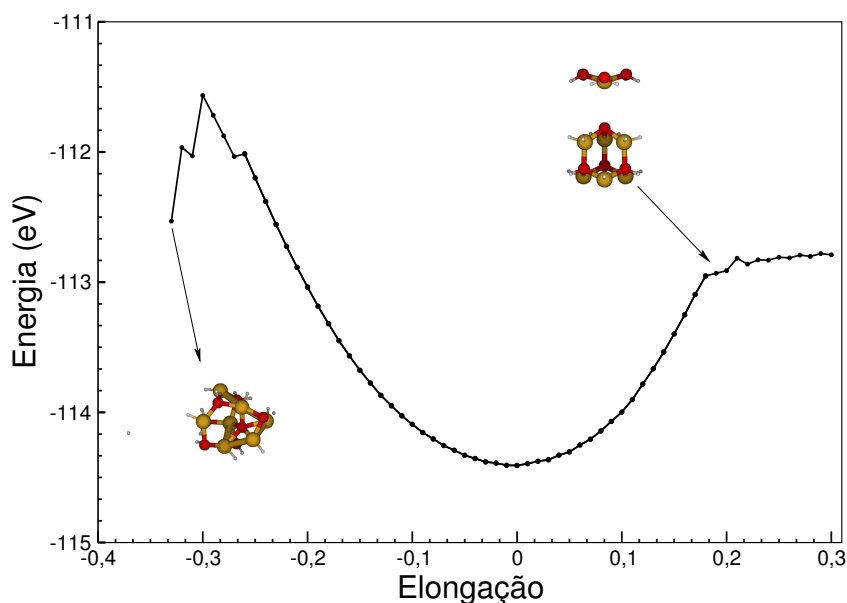


Figura 3.1: Curva da energia total, em eV, em função da deformação longitudinal, para o nanofio de InAs com diâmetro de 0,5 nm

No caso de tensões distensivas observamos que, para distensões maiores que 18% do parâmetro de rede, ocorre a ruptura total do fio, como é ilustrado na figura (3.2a). Para distensões menores que $\varepsilon = 0,18$, a curva E vs ε da figura (3.1) apresenta um comportamento aparentemente harmônico. Uma análise mais detalhada deste comportamento pode ser feita determinando-se o valor da tensão (σ) e observando-se a curva σ vs ε .

O valor da tensão σ para cada valor de deformação percentual ε é obtido através do cálculo do módulo de Young, conforme as equações (2.52) e (2.53). A figura (3.3) mostra a relação entre tensão e deformação para o nanofio com $D = 0,5$ nm. A figura mostra claramente que os valores de energia total obtidos levam a um comportamento do nanofio que não é harmônico para todos os valores de ε . O comportamento do módulo de Young, mesmo para valores pequenos de ε , mostra uma complexidade incompatível com o esperado, mesmo para sistemas não-harmônicos.

Devemos notar que este comportamento complexo do módulo de Young surge devido a estarmos determinando o valor desta grandeza ponto a ponto e que, dessa

forma, pequenas oscilações numéricas nos cálculos de energia total podem acarretar em variações relativamente grandes no valor do módulo de Young. Assim, acreditamos que o comportamento observado para o módulo de Young para valores de $\varepsilon < 0,1$ deva-se a imprecisões numéricas em nossos cálculos. Uma análise que corrobora esta hipótese é aquela obtida fazendo-se um ajuste da curva da figura (3.1) por uma série de potências.

Este ajuste, feito para valores positivos de ε , mostra que a curva E vs ε para valores de ε anteriores à ruptura do nanofio, pode ser bem descrita com uma série de potências contendo termos até a ordem 3, ou seja, cúbicos. Muito embora esta curva não apresente um comportamento harmônico, o fato de ela poder ser descrita por uma curva analítica de ordem 3, reforça o argumento de que as oscilações no comportamento do módulo de Young presentes na figura (3.3) são decorrentes de imprecisões numéricas em nossos cálculos pois, se assim não fosse, não haveria razão para a curva E vs ε retomar o comportamento elástico após $\varepsilon = 0,1$.

Para valores de ε maiores do que 0,1, o comportamento quase-linear do módulo de young revela um caráter elástico. O valor do módulo de Young extraído considerando-se a região de $0,1 < \varepsilon < 0,17$ é de 5,28 GPa.

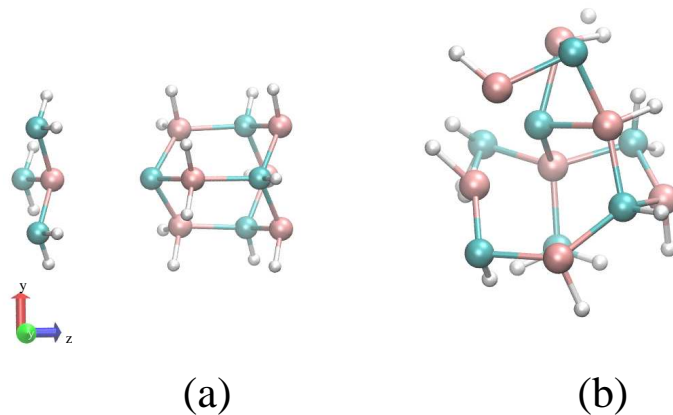


Figura 3.2: Figura ilustrativa das configurações dos átomos de InAs, na célula de simulação do fio com 0,5 nm de diâmetro, em situações de tensão extrema. Em (b) temos um caso compressivo extremo ($\varepsilon = -0,33$), e em (a) temos um caso distensivo extremo ($\varepsilon = 0,18$).

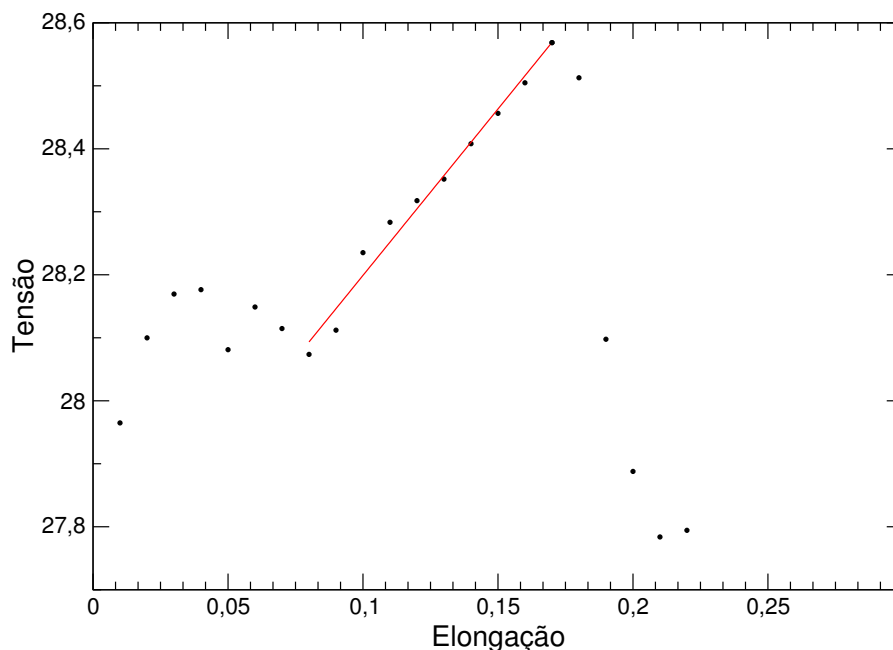


Figura 3.3: Gráfico das curvas de tensão vs deformação percentual que representam o resposta do nanofio de InAs de diâmetro de 0,5 nm frente a tensões longitudinais distensivas.

3.1.1 Análise Eletrônica

A estrutura de bandas para o nanofio de 0,5 nm de diâmetro é mostrada na figura (3.4). É possível observar que há uma mudança significativa na estrutura de bandas devido a tensão aplicada. Para o caso de tensões distensivas observa-se que a largura da banda proibida tem caráter em k ($\Gamma - \Gamma$), com a dispersão dos níveis da banda de valência sendo gradualmente reduzida (maior localização espacial) à medida que aumentamos a elongação do nanofio, o mesmo ocorrendo com a banda de condução, à exceção do nível no fundo da banda de condução (FBC). O nível FBC aumenta sua dispersão gradualmente de $\varepsilon = 0$ até $\varepsilon = 0,15$. Para $\varepsilon = 0,20$ o nível FBC torna-se localizado no espaço real (sem dispersão ao longo de $\Gamma - L$). Esta localização reflete a quebra da ligação química e a consequente ruptura do nanofio.

Para compressões, há uma redução gradual da largura da faixa proibida à medida que comprimimos o nanofio. O nível FBC altera sua dispersão, passando a apresentar seu valor mínimo no ponto $k = L$ da zona de Brillouin já em $\varepsilon = -0,05$. De $\varepsilon = -0,05$ até $\varepsilon = -0,15$ a banda proibida apresenta caráter indireto. O nível no topo da banda de valência (TBV) também modifica sua dispersão, passando a apresentar seu máximo em $k = L$ quando $\varepsilon = 0,20$, onde a banda proibida volta a ter caráter direto no ponto L , após a transição para uma estrutura que reputamos amorfa.

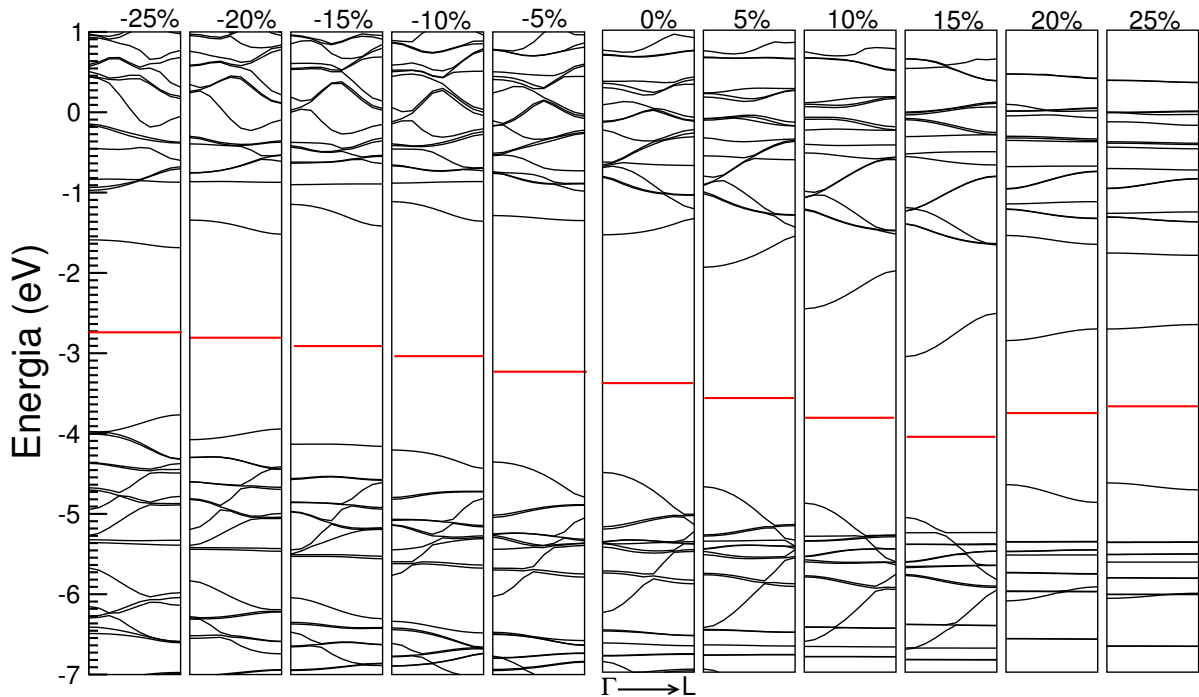


Figura 3.4: Estruturas de bandas de energia para o nanofio de InAs com diâmetro de 0,5 nm para tensões compressivas ($\varepsilon = -0.25$ até $-0,5$) e distensivas (de $\varepsilon = 0,5$ até $0,25$).

3.2 Nanofio de diâmetro 1,0 nm

O segundo caso estudado foi o nanofio de InAs com diâmetro (D) igual a 1,0 nm. A figura (3.5) mostra a variação da energia total em função da deformação percentual (E vs ε). Observando-se esta curva para valores negativos de ε , vemos que há uma grande semelhança com o comportamento apresentado pelo nanofio com $D = 0,5$ nm de diâmetro. Há uma região elástica de $\varepsilon = 0$ até $\varepsilon = -0,22$, seguida de uma transição para um composto amorfo, como evidenciado pela figura (3.6b). Por outro lado, a figura (3.5) mostra comportamentos mecânicos distintos daquele observado para o nanofio com $D = 0,5$ nm para tensões distensivas.

No caso do nanofio com $D = 0,5$ nm o nanofio se rompia para $\varepsilon > 0,20$. Para o nanofio com $D = 1,0$ nm a curva E vs ε apresenta uma descontinuidade em $\varepsilon = 0,23$, seguida por uma região em que se evidencia um novo regime elástico que, por sua vez, prossegue até $\varepsilon = 0,55$. Nesta região de $0,23 < \varepsilon < 0,55$, um olhar mais atento permite distinguir dois trechos: um que vai de $0,23$ até $0,30$, em que observa-se um comportamento linear de E em função de ε , e um outro que se estende de $0,30$ até $0,55$, em que a relação entre E e ε deixa de ser linear.

Na figura (3.5) caracterizaremos cada regime de elasticidade da estrutura. A região em vermelho é caracterizada pelo regime perfeitamente elástico, ou seja, se retirarmos a força externa aplicada na estrutura, esta retorna seu estado inicial ($\varepsilon = 0,0$). A região em verde é caracterizada pelo regime elástico-plástico, ou seja, neste

intervalo o material apresenta regime de elasticidade, mas se a força externa for retirada a estrutura não retorna há seu estado primitivo.

No ponto imediatamente posterior à $\varepsilon = 0,55$ observa-se um descontinuidade significativa na curva, com uma queda abrupta no valor da energia total. Para $0,55 < \varepsilon < 1,0$, a curva de energia total oscila em torno de um valor aproximadamente constante, evidenciando um regime de escoamento plástico, que constitui a região preta na figura (3.5).

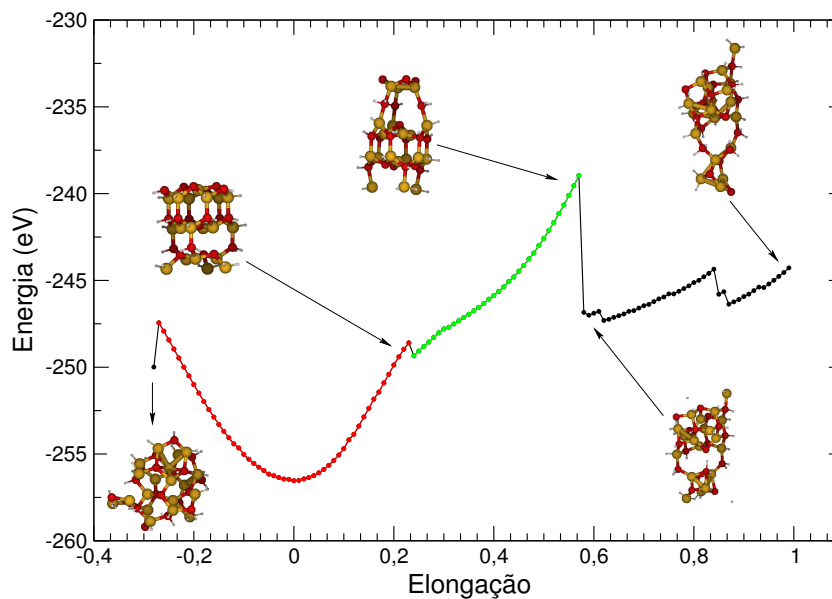


Figura 3.5: Curva da energia total, em eV, em função da deformação longitudinal, para o nanofio de InAs com diâmetro de 1,0 nm.

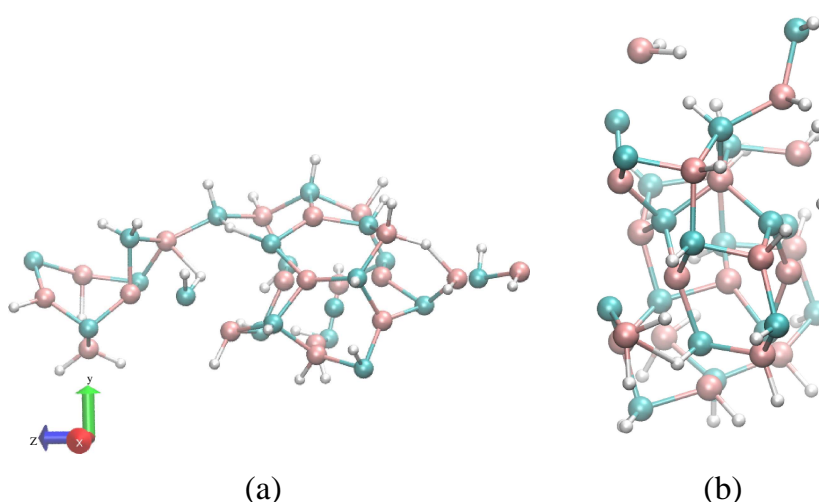


Figura 3.6: Figura ilustrativa das configurações dos átomos de InAs, na célula de simulação do fio com 1,0 nm de diâmetro, em situações de tensão extrema. Em (a) temos um caso compressivo extremo ($\varepsilon = -0,28$), e em (b) temos um caso distensivo extremo ($\varepsilon = 0,99$).

Esta discussão dos comportamentos mecânicos baseada nos dados da figura (3.5) pode ser melhor fundamentada ao analisarmos a curva σ vs ε mostrada na figura (3.7). A figura (3.7) mostra claramente três regiões elásticas distintas, caracterizadas por três valores de módulo de Young, que confirmam as observações feitas a partir das informações extraídas da figura (3.5).

Um primeiro regime elástico que vai de $\varepsilon = 0$ até $\varepsilon \simeq 0,23$, onde o valor do módulo de Young obtido através da aplicação do método de regressão linear é $Y = 8,63$ GPa. Um segundo regime elástico, de $\varepsilon = 0,23$ até $\varepsilon < 0,30$, em que há um endurecimento do nanofio, com um módulo de Young que tem um valor de $Y = 27,40$ GPa. Um terceiro regime elástico, que vai de $\varepsilon = 0,30$ até $\varepsilon < 0,5$ (parcialmente mostrado na figura (3.7), com um valor de $Y = 14,73$ GPa.

Um estudo feito otimizando-se o parâmetro de rede (ao longo do eixo do nanofio) e as coordenadas atômicas, mostra que há uma transição espontânea entre as regiões elásticas marcadas em verde na figura (3.5). Por outro lado, o mesmo não ocorre entre as regiões marcadas em verde e vermelho na figura (3.5), o que evidencia o regime elástico-plástico do nanofio na região com valores de ε desde 0,23 até 0,55.

Uma observação atenta das configurações atômicas do nanofio ao longo dos diferentes valores de deformação percentual mostra que as discontinuidades na curva E vs ε são decorrentes de quebras de ligações químicas, as quais rompem-se inicialmente no centro do nanofio e subsequentemente do centro para a superfície, formando progressivamente uma região interior com ligações quebradas e uma superfície com ligações químicas preservadas.

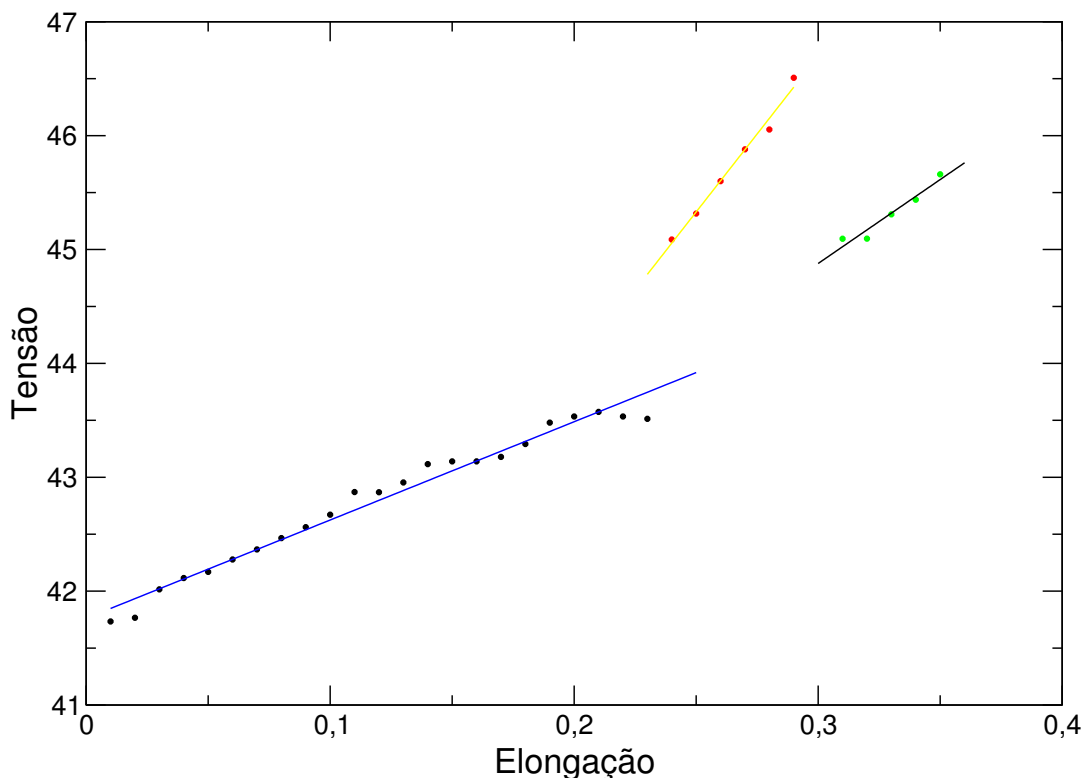


Figura 3.7: Gráfico das curvas de tensão vs deformação percentual que representam o resposta do nanofio de InAs de diâmetro de 1,0 nm frente a tensões longitudinais distensivas.

3.2.1 Análise Eletrônica

A estrutura de bandas para o nanofio de 1.0 nm de diâmetro é mostrada na figura (3.8) para vários valores de deformação percentual do parâmetro de rede do nanofio. Como no caso do nanofio com $D = 0,5$ nm, o aumento da deformação percentual do parâmetro de rede leva a uma redução gradual na dispersão dos níveis de energia, em especial dos níveis da banda de valência. Também como no caso do nanofio com $D = 0,5$ nm, o nível FBC aumenta sua dispersão para ε desde 0 até 0,20, tornando-se mais localizado para valores de $\varepsilon > 0,20$, estando quase que completamente localizado em $\varepsilon = 0,25$.

O caráter da faixa proibida é direto (transição $\Gamma - \Gamma$) e seu valor diminui para $0,0 < \varepsilon < 0,20$, e indireto ($\Gamma - L$) para $\varepsilon = 0,25$.

Para tensões compressivas o valor da banda proibida é gradualmente reduzido conforme aumenta-se a compressão do nanofio, tendo caráter direto ($\Gamma - \Gamma$) para $-0,10 < \varepsilon < 0,0$, e indireto (transição $\Gamma - L$) para valores de $\varepsilon < -0,10$.

A dispersão dos níveis FBC e TBV torna-se quase nula para $|\varepsilon| = 0,25$, o que limita a aplicabilidade destes nanofios em dispositivos destinados a transporte eletrônico e térmico a valores de deformação menores que este limite.

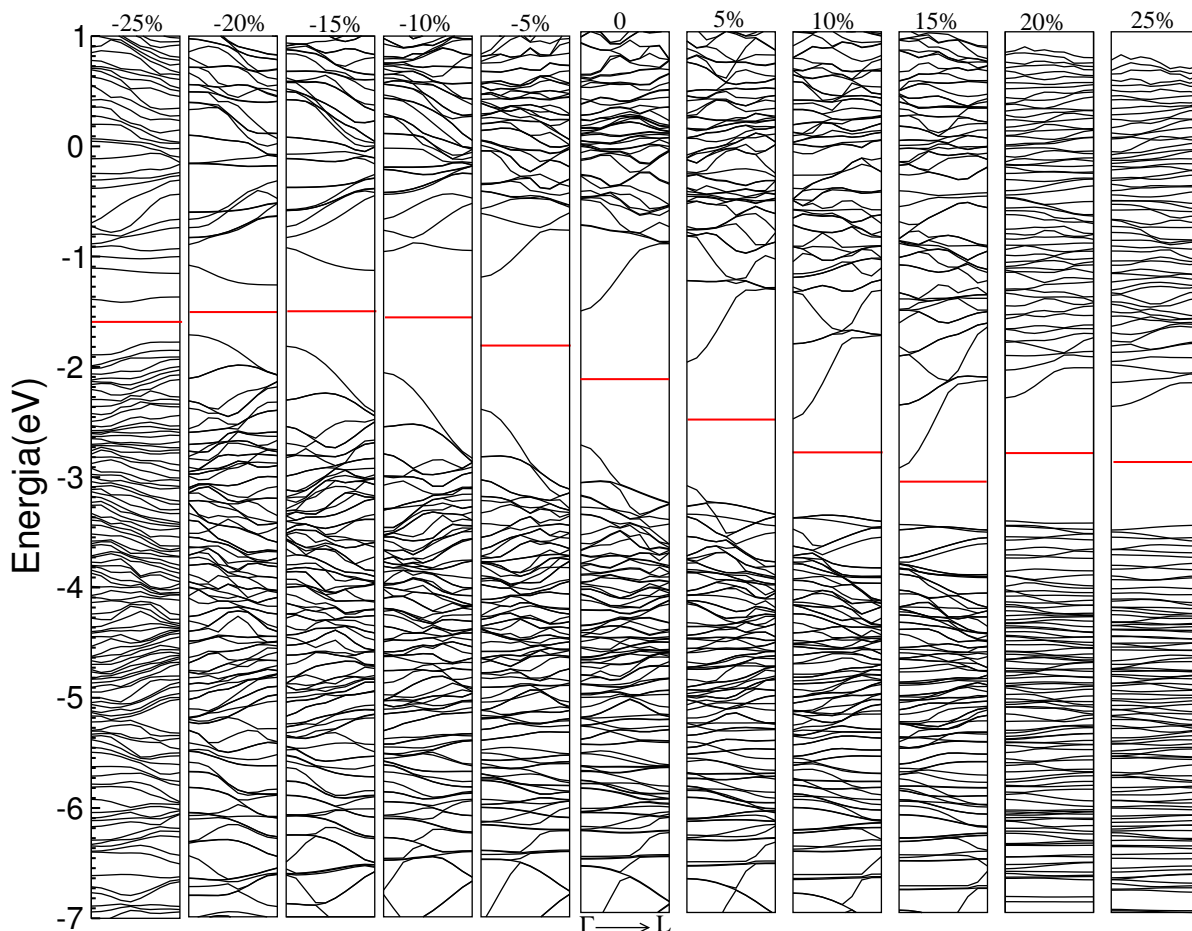


Figura 3.8: Estruturas de bandas de energia para o nanofio de InAs com diâmetro de 1,0 nm para tensões compressivas ($\varepsilon = -0,25$ até $-0,5$) e distensivas (de $\varepsilon = 0,5$ até $0,25$).

3.3 Nanofio de diâmetro 1,5 nm

O terceiro caso estudado foi o nanofio de InAs com diâmetro $D = 1,5$ nm. A figura (3.9) mostra a curva da energia total do nanofio com $D = 1,5$ nm em função da deformação percentual. Para tensões compressivas, o cenário observado para os dois nanofios abordados nas seções anteriores se repete, ou seja, observa-se um comportamento elástico para $-0,22 < \varepsilon < 0,0$, seguido de uma transição para uma fase amorfa, cuja configuração atômica pode ser observada na figura (3.10b).

Para tensões distensivas, a figura (3.9) mostra um regime elástico desde $\varepsilon = 0,0$ até $0,18$. Uma descontinuidade na curva E vs ε , devido a uma quebra de ligação química no centro do nanofio, aparece em $\varepsilon \simeq 0,19$, seguida de uma região de quase linearidade da curva E vs ε , de $\varepsilon = 0,19$ até $0,30$, que evidencia um novo regime elástico. Dessa forma temos, como no caso do nanofio com $D = 1,0$ nm, uma região elástica, seguida de uma região elástico-plástica, as quais são marcadas com cores diferentes na figura (3.9). A região elástica aparece em amarelo, enquanto a região estendida que inclui a trecho elástico-plástico é mostrada em vermelho.

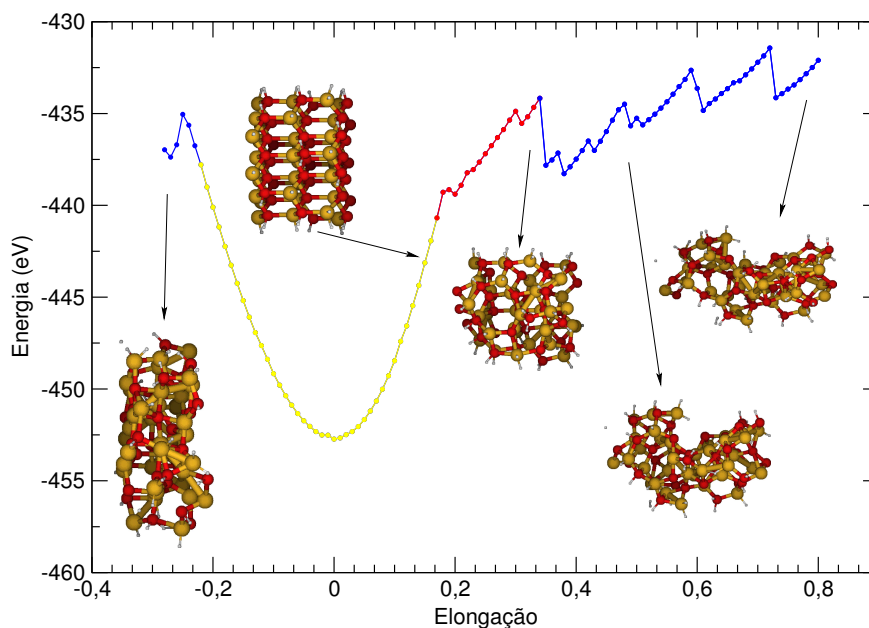


Figura 3.9: Curva da energia total, em eV, em função da deformação longitudinal, para o nanofio de InAs com diâmetro de 1,5 nm.

Para $\varepsilon \simeq 0,30$, ocorre uma nova pequena descontinuidade na curva E vs ε , a qual relaciona-se novamente a uma quebra de ligação química no interior do nanofio, próximo à ligação já rompida. Segue-se um curto trecho de linearidade na curva E vs ε , seguida de uma descontinuidade significativa em $\varepsilon \simeq 0,35$. Esta descontinuidade abrupta marca o início da região de plasticidade do nanofio, mostrada em azul na figura (3.9), e que é caracterizado por várias descontinuidades e uma pequena variação do valor médio da energia total para a região $0,4 < \varepsilon < 0,8$.

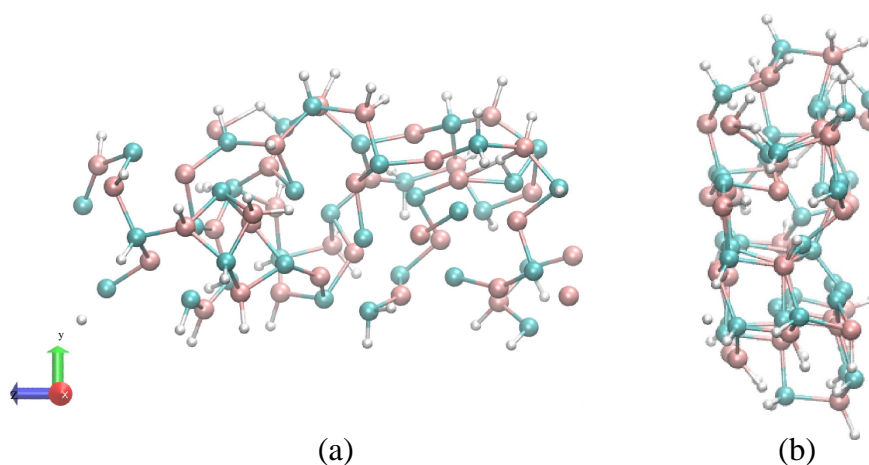


Figura 3.10: Figura ilustrativa das configurações dos átomos de InAs, na célula de simulação do fio com 1,5 nm de diâmetro, em situações de tensão extrema. Em (a) temos um caso compressivo extremo ($\varepsilon = -0,28$), e em (b) temos um caso distensivo extremo ($\varepsilon = 0,80$).

Após analisarmos o gráfico da energia e caracterizarmos os regimes de elasticidade, mostramos no diagrama de tensão vs deformação percentual da figura (3.11), que esta classificação é plausível para o nanofio de 1.5 nm. Pode-se verificar a presença de três regimes elásticos distintos, como descritos anteriormente. O valor de módulo de Young para valores de ε entre 0,0 e 0,18 é $Y = 16,65$. Este valor aumenta no trecho que vai de $\varepsilon \simeq 0,19$ até 0,30, sendo igual a $Y = 90,14$. Por fim, no curto trecho que vai de $\varepsilon = 0,30$ até $\simeq 0,35$, o valor do módulo de Young diminui, sendo igual a $Y = 29,93$. Este padrão de valores é equivalente ao observado para o nanofio com $D = 1,0$ nm, embora os valores sejam maiores neste caso.

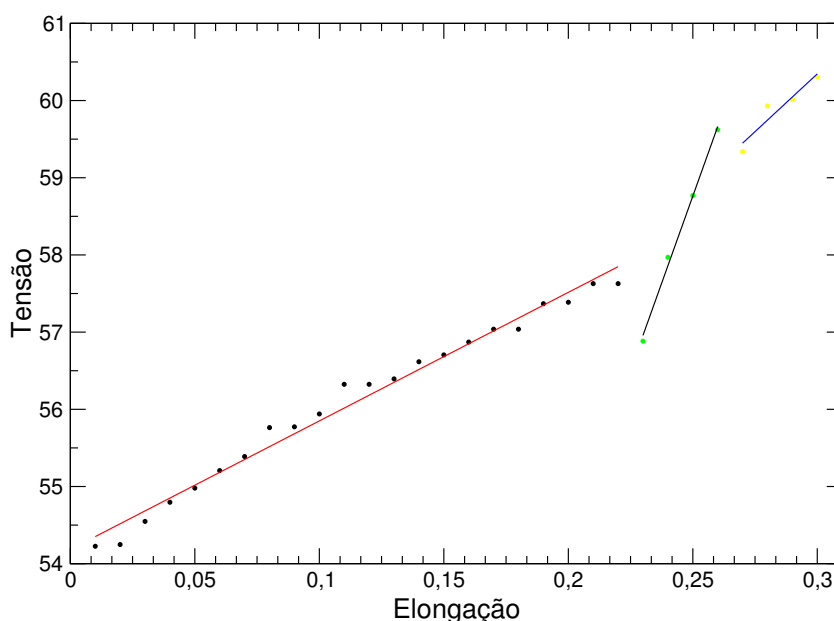


Figura 3.11: Gráfico das curvas de tensão vs deformação percentual que representam o resposta do nanofio de InAs de diâmetro de 1,5 nm frente a tensões longitudinais distensivas.

3.3.1 Análise Eletrônica

A figura (3.12) mostra a estrutura de bandas de energia para o nanofio de InAs com $D = 1,5$ nm, para diferentes valores de tensão, tanto compressiva quanto dispersiva. De um modo geral, as informações presentes nestas estruturas de banda são bastante similares às aquelas já descritas para o caso do nanofio com $D = 1,0$ nm. O largura da banda proibida diminui gradualmente para tensões compressivas. O mesmo comportamento pode ser observado para tensões distensivas que provocam deformações percentuais $\varepsilon < 0,20$. A largura da banda proibida aumenta para $\varepsilon > 0,20$, devido à diminuição da dispersão do nível FBC. De fato, para ε ocorre uma

significativa localização dos níveis tanto na banda de condução quanto na banda de valência.

Como nos casos dos nanofios com diâmetros menores, o nível FBC aumenta sua dispersão para deformações percentuais menores que 0,20, ao passo que o nível TBV diminui contínua e progressivamente para valores crescentes de ε . Para valores decrescentes de ε (tensões compressivas), o nível TBV mantém sua dispersão espacial até valores de $\varepsilon \simeq -0,20$, com seu valor máximo no ponto $k = \Gamma$. O nível FBC reduz sua dispersão espacial para valores decrescentes de ε , com seu mínimo valor passando do ponto $k = \Gamma$ para $k = L$ em $\varepsilon = 0,15$.

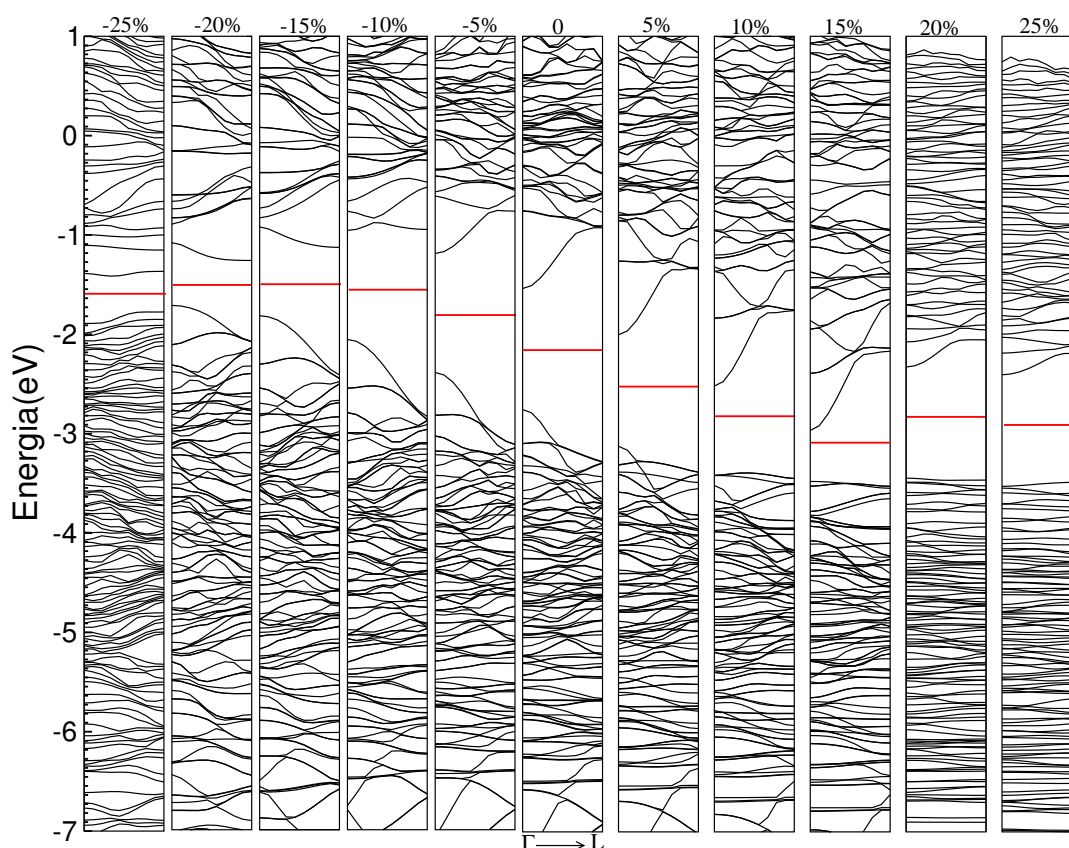


Figura 3.12: Estruturas de bandas de energia para o nanofio de InAs com diâmetro de 1,5 nm para tensões compressivas ($\varepsilon = -0,25$ até $-0,5$) e distensivas (de $\varepsilon = 0,5$ até $0,25$).

3.4 Nanofio de diâmetro 2,0 nm

O quarto e último caso estudado foi o nanofio de InAs com um diâmetro $D = 2,0$ nm. A figura (3.13) mostra a variação de energia total, E , em função da deformação percentual. Pode-se destacar inicialmente o comportamento semelhante de todos os nanofios estudados até este momento frente a tensões compressivas. Como nos casos dos nanofios mais estreitos, para tensões compressivas, observa-se uma região de elasticidade seguida por uma transição para uma estrutura amorfa, que ocorre em torno de $\varepsilon = -0,20$. O limite elástico, nesse caso como nos outros, é marcado por uma descontinuidade na curva E vs ε . Uma imagem da configuração atômica da célula unitária do nanofio após a transição de uma estrutura cristalina para uma estrutura amorfa é mostrada na figura (3.14b).

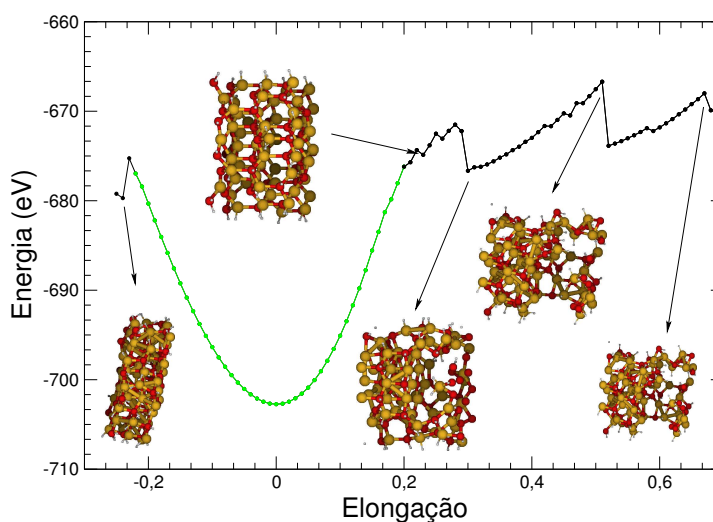


Figura 3.13: Curva da energia total, em eV, em função da deformação longitudinal, para o nanofio de InAs com diâmetro de 2,0 nm

Para tensões distensivas, observa-se uma região de comportamento elástico para valores de ε menores que 0,20, marcada em verde na figura (3.13). Para valores de ε entre 0,20 e 0,30, observa-se várias pequenas descontinuidades na curva E vs ε , com a curva mostrando uma inclinação média menor neste trecho do que na região elástica anterior. Este comportamento não uniforme da curva E vs ε indica a presença de uma região de plasticidade do nanofio. Em torno de $\varepsilon = 0,30$ observa-se uma descontinuidade abrupta no valor de E , seguida por uma região aparentemente elástico-plástica. Para $\varepsilon \simeq 0,50$, pode-se observar nova descontinuidade abrupta e significativa na curva E vs ε . Como nos outros casos estudados, estas descontinuidades estão relacionadas à variações estruturais decorrentes de quebras de ligações químicas partindo do centro do nanofio para sua superfície.

A caracterização das diferentes respostas mecânicas no caso deste nanofio de

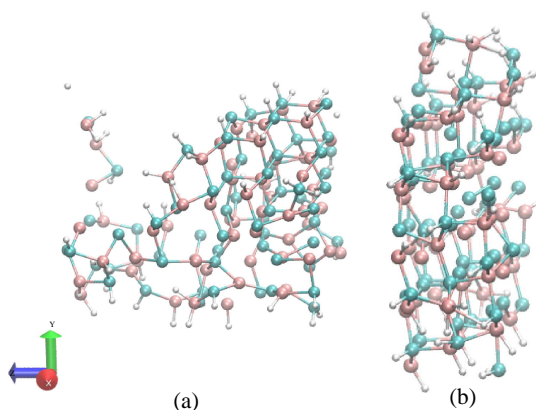


Figura 3.14: Figura ilustrativa das configurações dos átomos de InAs, na célula de simulação do fio com 2,0 nm de diâmetro, em situações de tensão extrema. Em (a) temos um caso compressivo extremo ($\varepsilon = -0,25$), e em (b) temos um caso distensivo extremo ($\varepsilon = 0,68$).

InAs com $D = 2,0$ nm é um pouco mais complexa do que no outros casos estudados anteriormente. Uma elucidção dos regimes mecânicos deste nanofio pode ser obtida através da relação tensão vs deformação mostrada na figura (3.15). Desta figura vê-se claramente uma região de elasticidade que vai até $\varepsilon \simeq 0,14$, com valor de módulo de Young $Y = 17,54$ GPa. Esta região é seguida de um platô na curva σ vs ε desde $\varepsilon = 0,18$ até 0,28, o que sugerimos representar uma região de escoamento plástico.

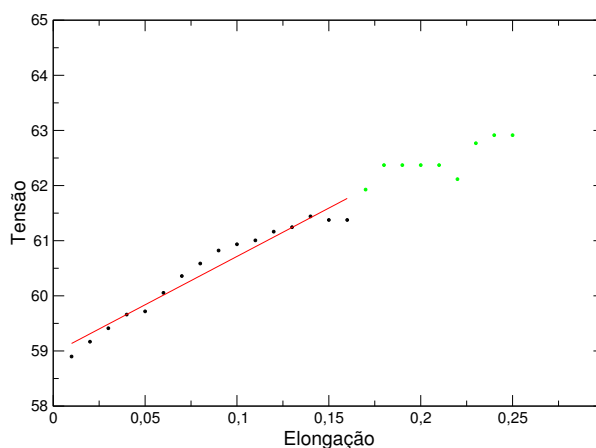


Figura 3.15: Gráfico das curvas de tensão vs deformação percentual que representam o resposta do nanofio de InAs de diâmetro de 2,0 nm frente a tensões longitudinais distensivas.

3.4.1 Análise Eletrônica

A figura (3.16) mostra o diagrama de bandas de energia para o nanofio de InAs com $D = 2,0$ nm. É possível observar que há uma mudança no comportamento

do níveis devido a tensão externa, para o caso distensivo o gap é direto (gama-gama), já para o caso de compressão ha uma mudança de caracter o sistema passa a ser considerado metalico após vinte por cento de compressão.

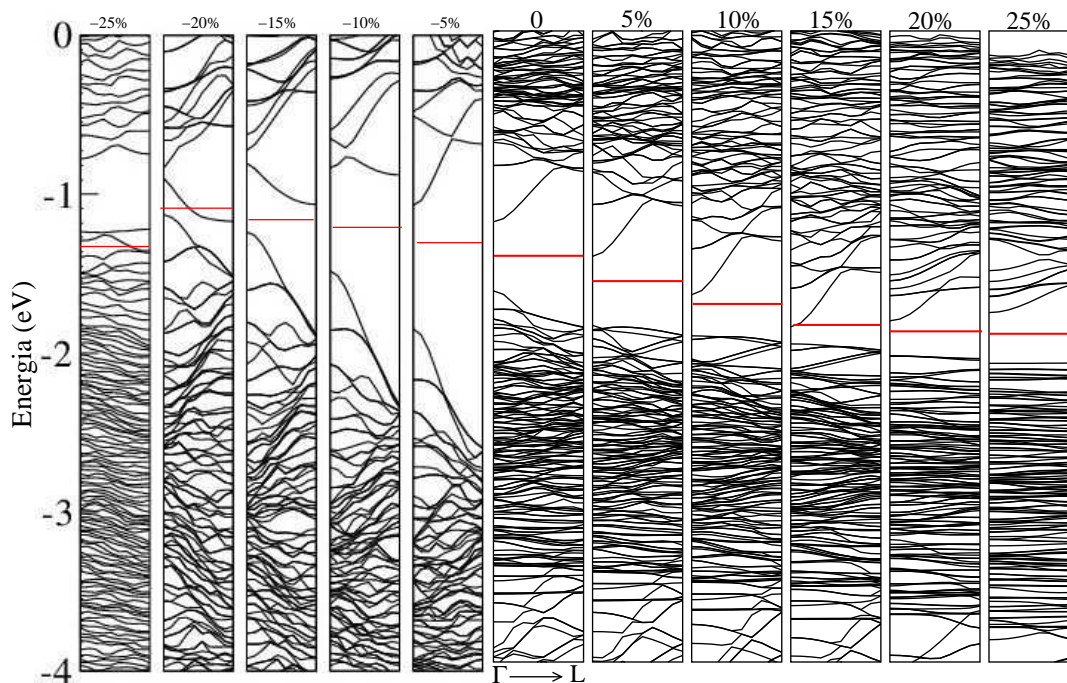


Figura 3.16: Estruturas de bandas de energia para o nanofio de InAs com diâmetro de 2,0 nm para tensões compressivas ($\epsilon = -0,25$ até $-0,5$) e distensivas (de $\epsilon = 0,5$ até $0,25$).

3.5 Análises globais

Nesta seção analisamos os resultados obtidos para os nanofios de InAs com diâmetros variando de 0,5 nm até 2,0 nm de uma forma conjunta. Estaremos analisando as curvas de energia total e de tensão distensiva em função da deformação percentual.

3.5.1 Energia total vs deformação

A figura (3.17) mostra as curvas E vs ε para os quatro nanofios estudados. Da observação desta figura fica evidente a semelhança de comportamento dos nanofios frente a tensões compressivas. Todos eles apresentam um comportamento elástico, seguido de uma transição da fase para uma estrutura amorfa que se reflete numa descontinuidade na curva em torno de $\varepsilon \simeq 0,20$. O valor exato de ε em que ocorre esta transição é visto diminuir à medida que o diâmetro do nanofio aumenta.

Outra característica geral observável na figura (3.17) é que o regime perfeitamente elástico para tensões distensivas perdura até deformações percentuais em torno de 0,20. Para deformações acima deste valor, ocorre a primeira quebra de ligação e o comportamento mecânico do nanofio é alterado, o que pode visto na figura (3.17).

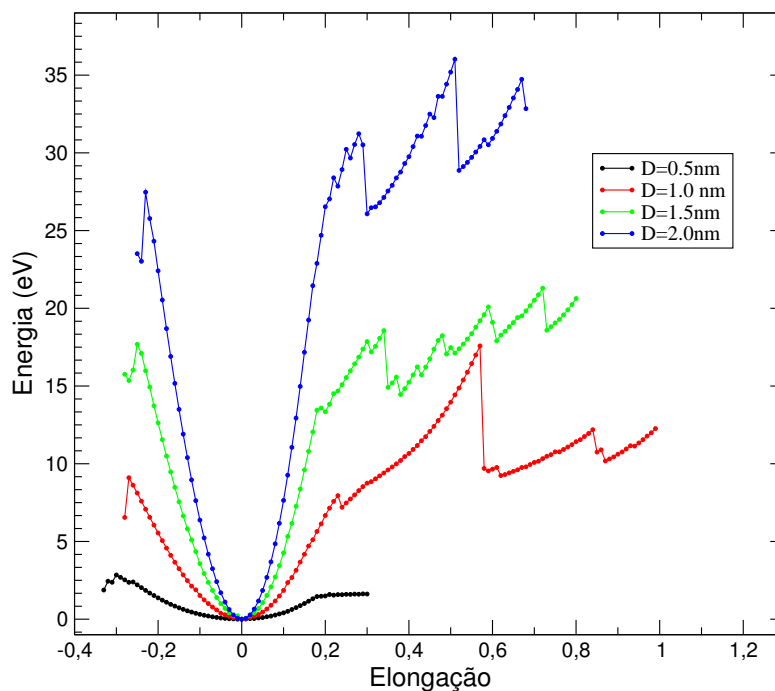


Figura 3.17: Gráfico da energia em função da elongação para os nanofios de diferentes diâmetros.

É para deformações percentuais maiores que 0,20 que ocorrem as maiores diferenças de respostas mecânicas entre os nanofios estudados. Para o nanofio mais estreito, $D = 0,5$ nm, ocorre a ruptura. Para os nanofios com $D = 1,0$ e $1,5$ nm, observa-se um regime elástico-plástico, com dois valores distintos de módulo de Young. Este regime elástico-plástico é seguido por um comportamento plástico, em que observa-se várias descontinuidade na curva E vs ε , com o valor médio de E não sofrendo grandes alterações num longo intervalo de valores de ε .

Para o caso do nanofio com $D = 2,0$ nm, após o regime elástico, verificamos um comportamento que caracterizamos como sendo um escoamento plástico, o qual deve ser seguido de um regime elástico-plástico.

Esta análise mostra que diferentes regimes de resposta mecânica vão gradativamente surgindo à medida que aumentamos o diâmetro dos nanofios, com comportamentos cada vez mais complexos. Além disso, mostra-se que as variações entre regimes é sempre acompanhada por uma modificação estrutural, com as maiores transformações ocorrendo através de quebra de ligações químicas preferencialmente nas regiões centrais dos nanofios.

3.5.2 Tensão vs deformação

A figura (3.18) mostra os valores de módulo de Young calculados para todos os nanofios com diferentes diâmetros. Nesta figura, agrupamos os valores de módulo de Young de acordo com os diferentes regimes mecânicos observados para os nanofios. Um dos conjuntos, em cor preta na figura (3.18), corresponde ao regime perfeitamente elástico observado no início do tensionamento distensivo. Pode-se observar desta figura que os valores de módulo de Young neste regime elástico crescem com o diâmetro dos nanofios. Entretanto, a taxa de crescimento deste módulo de Young não é uniforme, com uma diminuição nesta taxa quando passamos do nanofio com $D = 1,5$ nm para $D = 2,0$ nm. Os valores de módulo de Young neste regime perfeitamente elástico são sempre menores que os observados no regime elástico-plástico.

Os outros dois conjuntos de valores de módulo de Young, correspondentes ao regime elástico-plástico, mostram um crescimento mais pronunciado do que no caso perfeitamente elástico. Os valores do conjunto em vermelho na figura (3.18) são maiores que os do conjunto em azul. Os valores maiores de módulo de Young no regime elástico-plástico são aqueles observados logo após a ruptura de uma ligação química no interior do nanofio, que sinaliza a passagem do regime perfeitamente elástico para o regime elástico-plástico. Isso indica que há um endurecimento do nanofio logo após a quebra de uma ligação química no seu interior.

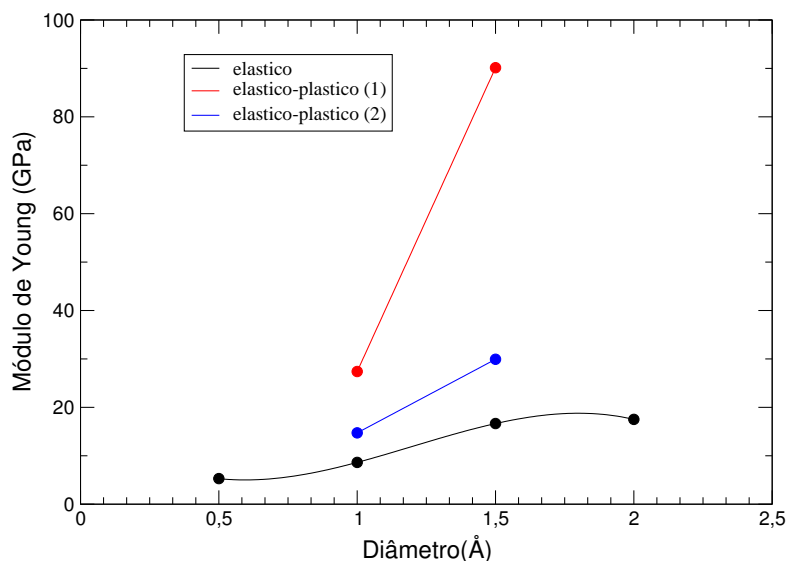


Figura 3.18: Valores de módulo de Young calculados para os nanofios de InAs com diferentes diâmetros. Os conjuntos de valores são agrupados de acordo com a regime mecânico durante o tensionamento distensivo dos nanofios. Os círculos pretos fazem referência ao regime perfeitamente elástico. Os círculos vermelhos e azuis correspondem os valores de módulo de Young para o regime elástico-plástico.

Esta mudança no valor de módulo de Young deve-se ao rearranjo das ligações químicas nos nanofios devido às tensões externas. Ainda dentro do regime elástico-plástico, observa-se a mudança no valor de módulo de Young, o qual é reduzido no trecho final do regime elástico-plástico. Estes valores reduzidos de módulo de Young são mostrados na cor azul na figura (3.18).

Esta regime elástico-plástico observado para os nanofios com $D = 1,0$ nm e $D = 1,5$ nm não é observada no nanofio mais espesso, com $D = 2,0$ nm logo após o regime perfeitamente elástico. Neste último caso observamos um comportamento distinto, que estamos sugerindo ser possível caracterizar como um regime de escoamento plástico.

4 CONCLUSÕES

Neste trabalho investigamos a aplicabilidade, para nanofios de InAs, dos conceitos mecânicos bem estabelecidos em materiais macroscópicos quando estes são submetidos à

tensões externas. Esta investigação foi realizada usando-se como protótipo os nanofios de Arseneto de Índio (InAs). Estes nanofios foram escolhidos por duas razões: (i) são nanofios crescidos em um grande número de laboratórios ao redor do mundo, sendo seu processo de crescimento bem conhecido, podendo assim ser submetido às situações descritas neste estudo, e (ii) são nanofios já estudados em suas propriedades eletrônicas, óticas e mecânicas (dentro do limite de pequenas distorções) dentro de nosso grupo de trabalho na UFSM.

Limitações computacionais restringiram os nanofios de InAs estudados à somente quatro valores de diâmetro: 0,5 Å, 1,0 Å, 1,5 Å e 2,0 Å. Todos nanofios têm uma estrutura cristalina blenda de zinco e são crescidos na direção cristalográfica [111]. Os estudos foram realizados usando-se a Teoria do Funcional da Densidade, dentro da aproximação da Densidade Local para o termo de troca e correlação.

Estudamos situações de tensão tanto compressivas quanto distensivas. As tensões são aplicadas na direção de crescimento dos nanofios. No caso de compressões, o comportamento dos nanofios foi bastante similar. Todos nanofios estudados sofreram uma transformação da fase cristalina para uma fase amorfa (sem caracterização específica) de mais alta densidade em tensões compressivas de aproximadamente 20% do parâmetro de rede de equilíbrio.

Para o caso de tensões distensivas, os comportamentos dos nanofios difere, porém há algumas características comuns entre eles. Observa-se para todos os nanofios um regime elástico que perdura até deformações percentuais no parâmetro de rede de cerca 20%. Para deformações maiores que 20% do parâmetro de rede, observa-se diferenças nas respostas mecânicas em função do diâmetro. O nanofio mais estreito, $D = 0,5$ nm, se rompe. Os nanofios com $D = 1,0$ e 1,5 nm apresentam uma região elástico-plástica, com dois valores distintos de módulo de Young. O nanofio mais espesso, com $D = 2,0$ nm, mostra uma região de escoamento plástico, por um comportamento plástico.

As variações no comportamento mecânico são, em geral, advindas de quebras de ligações químicas. Estas ligações são inicialmente rompidas no centro dos nanofios, com as subsequentes quebras de ligação indo do centro para a superfície dos nanofios.

Os valores de módulo de Young das regiões elásticas mostram um aumento

com o diâmetro dos nanofios. Para um mesmo nanofio, o módulo de Young aumenta quando passasse do regime elástico para o regime elástico-plástico. Dentro do regime elástico-plástico, o valor de módulo de Young também é alterado, sofrendo uma diminuição quando aumenta-se a deformação do nanofio.

A análise das estruturas de banda dos nanofios mostra que o comportamento eletrônico dos nanofios é bastante similar. Na região de elasticidade ($-0,20 < \varepsilon < 0,20$), ocorre uma diminuição da largura da banda proibida tanto para compressões como para distensões dos nanofios. Ainda dentro da região elástica, a banda proibida é vista ter caráter direto $\Gamma-\Gamma$ para transições óticas para tensões distensivas, enquanto o nível FBC altera sua dispersão para valores crescentes de compressão do nanofio, passando a ter seu mínimo valor no ponto $k = L$, levando os nanofios a apresentarem uma banda proibida com caráter indireto $\Gamma-L$ frente a transições óticas. Para deformações percentuais maiores que 20%, observa-se uma localização espacial acentuada dos níveis FBC e TBV, tanto para compressões como para distensões.

Estes dispositivos estão sujeitos a tensões externas, por exemplo, com a mudança brusca de temperatura faria com que ocorresse a dilatação ou a contração do dispositivos, para que isso seja considerado é importante saber até que tensão ou compressão máxima que este dispositivo poderia funcionar sem que houvesse perda da estrutura do sistema.

Nossos resultados mostram que as estruturas tem a mesma resposta elástica até a região entre $-0.20\% < \varepsilon < 0.20\%$, para os casos 1,0 Å, 1,5 Å e 2.0 Å de diâmetro, por que o de menor diâmetro 0.5 Å apresenta ruptura antes dos $\varepsilon = 0.20\%$. Após o limite de $\varepsilon = 0.20\%$ para os casos de distensão as estruturas apresentam um regime de elástico-plástico perdendo as propriedades intrinsecas do sistema, e para o caso compressão todos os casos apresentam fase amorfa após $\varepsilon = -0.21\%$, logo, fora da região elástica estes nanofios não tem utilidade para construção de dispositivos eletrônicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVEZ, O. L. **Nanotecnologia e Desenvolvimento**. [S.l.]: Instituto de Química, UNICAMP, 2005.

BOHN, F.; CORREA, M. A.; CARARA, M.; PAPANIKOLAOU, S.; DURIN, G.; SOMMER, R. L. Statistical properties of barkhausen noise in amorphous ferromagnetic films. **Physical Review E**, v. 90, p. 032821, 2014.

BORN, M.; OPPENHEIMER, R. On the quantum theory of molecules. **Ann. Phys.**, v. 84, p. 457–484, 1927.

CAROFF, P. Controlled polytypic and twin-plane superlattices in iii-v nanowires. **Nature Nanotechnology**, v. 18, p. 50–55, 2009.

CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. **Physical Review Letters**, v. 45, p. 566–569, 1980.

COHEN-TANNOUJDI, C. Manipulating atoms with photons. **Physica Scripta**, T76, p. 33–40, 1998.

DREXLER, K. **Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology**. [S.l.]: USA: Anchor Books Editions, 1986.

FEYNMAN, R. P. There is plenty of room at the bottom. 1959. Disponível em: <<http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>>.

FINNIE, P.; HOMMA, Y. **Journal of Crystal Growth**, v. 201, p. 604, 1999.

FOCK, V. Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörper-problems. **Zeitschrift für Physik A: Handrons and Nuclei**, v. 61, p. 126–148, 1930.

FOLSCH, S.; MARTINEZ-BLANCO, J.; YANG, J.; KANISAWA, K.; ERWIN, S. C. Quantum dots with single-atom precision. **Nature Nanotechnology**, v. 9, p. 505–508, 2014.

FRANCESCHI, S. D.; DAM, J. A. van; BAKKERS, E. P. A. M.; FEINER, L. F.; GUREVICH, L.; KOUWENHOVEN, L. P. **Appl. Phys. Letter.**, v. 83, p. 344, 2008.

GERE, J. E.; THIMOSHENKO, S. P. **Mechanics of the Materials; volume 1**. [S.l.]: LTC, Livros Tecnicos Científicos editora S.A, 1983.

HARTREE, D. The wave mechanics of an aton with a non-coulomb central field part 1 theory and methods. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 24, p. 89–132, 1928.

HEAD-GORDON, M.; RICO, R. J.; OUMI, M.; LEE, T. J. A double corrections to eletronic excited states from configuration interaction in the space of single substitutions. **Chemical Physics Letters**, v. 219, p. 21–29, 1994.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Phys. Rev.**, v. 136, n. 3B, p. B864–B867, 1964.

KARAM, N.; MASTROVITO, A.; HAVEN, V.; ISMAIL, S. P. K.; SMITH, H. **Journal of Crystal Growth**, v. 107, p. 591, 1991.

KOHANOFF, J. **Electronic structure calculations for solids and molecules**. [S.I.]: Cambridge, University Press, 1976.

KOHN, W.; SHAM, J. L. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, 1965.

KRESSE, G.; FURTHMULLER, J. **Physical Review B**, v. 54, p. 11169, 1996.

_____. **Computational Material Science**, v. 6, p. 15, 2006.

LAW, M.; GOLDBERGER, J.; YANG, P. D. **Rev. Mat**, v. 83, p. 34, 2004.

LU, W.; LIEBER, C. M. **Physical D**, R387, p. 39, 2006.

MADLUNG, O.; SCHULZ, M.; WEISS, H. Landolt-börnstein numerical data and functional relationship in science and technology new series. **New York:Springer-Verlag**, v. 17, 2004.

MELO, C.; PIMENTA, M. Parcerias estratégicas. **Nanociências e Nanotecnologia**, v. 18, p. 1–248, 2004.

MOLLER, C.; PLESSET, M. S. Note on an approximation treatment for many-electron system. **Phys. Rev.**, v. 46, p. 244–247, 1934.

MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. **Physical Review B**, v. 13, p. 5188, 1976.

PERDEW, J.; CHEVARY, J.; VOSKO, S.; JACKSON, K.; PEDERSON, M.; SINGH, D.; FIOLEHAIS, C. **Physical Review B**, v. 46, p. 6671, 1992.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, v. 77, p. 3865–3868, 1996.

ROCO, M. C. Nanotechnology: convergence with modern biology and medicine. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 14, p. 337–346, 2013.

SANTOS, C. L. dos. **Estudo de primeiros princípios em nanofios de Arseneto de Índio e Fosfeto de Índio**. 2011. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Santa Maria - UFSM, 2011.

SANTOS, C. L. dos; PIQUINI, P. Diameter dependence of mechanical, electronic, and structural properties of InAs and InP nanowires: A first-principles study. **Physical Review B**, v. 81, p. 075408, 2010.

SLATER, J. Notes on Hartree's method. **Phys. Rev.**, v. 35, p. 210–211, 1930.

TANIGUCHI, N. On the basic concept of nano-technology. **Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo. Part II**, 1974.

TROULLIER, J. L.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. **Phys. Rev. B**, v. 43, n. 3, p. 1993–2006, 1991.

V., S.; GOSELE, U. S. S. Diameter-dependent growth direction of epitaxial silicon nanowires. **Nano Letters**, v. 5, p. 931–935, 2005.

VIANNA, J. M. D.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos Simulação Computacional**. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2004.

XIA, Y.; YANG, P.; SUN, Y.; WU, Y.; MAYERS, B.; GATES, B.; YIN, Y.; KIM, F.; YAN, H. **Advanced Materials**, v. 15, p. 353–389, 2013.

Y.CUI; LAUTHON, J.; GUDIENSEN, M.; WANG, J.; LIEBER, C. **Appl. Phys. Letter**, v. 78, p. 2214, 2001.