

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO MARANHÃO
CAMPUS CAXIAS
CURSO DE FÍSICA LICENCIATURA

MARCOS VINICIUS SANTOS DE SOUSA

**ESTUDO TEÓRICO COMPUTACIONAL DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS E
TERMODINÂMICAS DO NITRETO DE ZIRCÔNIO (ZrN) ATRAVÉS DA TEORIA
DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT).**

Caxias – MA

2025

MARCOS VINICIUS SANTOS DE SOUSA

**ESTUDO TEÓRICO COMPUTACIONAL DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS E
TERMODINÂMICAS DO NITRETO DE ZIRCÔNIO (ZrN) ATRAVÉS DA TEORIA
DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT).**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
direção do Curso de Física Licenciatura da
Universidade Estadual do Maranhão (UEMA),
Campus Caxias, como parte dos requisitos para
a obtenção do título de Licenciado em Física.

Orientador: Prof. Dr. Ediomar Costa Serra

S725e Sousa, Marcos Vinicius Santos de

Estudo teórico computacional das propriedades elétricas e termodinâmicas do nitreto de zircônio (ZrN) através da teoria do funcional da densidade (DFT) / Marcos Vinicius Santos de Sousa. __Caxias: Campus Caxias, 2024.

57f.

Monografia (Graduação) – Universidade Estadual do Maranhão – Campus Caxias, Curso de Licenciatura em Física.

Orientador: Prof. Dr. Ediomar Costa Serra.

MARCOS VINICIUS SANTOS DE SOUSA

**ESTUDO TEÓRICO COMPUTACIONAL DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS E
TERMODINÂMICAS DO NITRETO DE ZIRCÔNIO (ZrN) ATRAVÉS DA TEORIA
DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT).**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
direção do Curso de Física Licenciatura da
Universidade Estadual do Maranhão (UEMA),
Campus Caxias, como parte dos requisitos para
a obtenção do título de Licenciado em Física.

Aprovado em: 06 / 02 / 2025

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 **EDIOMAR COSTA SERRA**
Data: 10/02/2025 15:29:28-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Ediomar Costa Serra (Orientador)
Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais
Universidade Estadual do Maranhão

Documento assinado digitalmente
 **JOAO ALBERTO SANTOS PORTO**
Data: 10/02/2025 15:57:41-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. João Alberto Santos Porto (Avaliador Interno)
Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais
Universidade Estadual do Maranhão

Documento assinado digitalmente
 **IURE DA SILVA CARVALHO**
Data: 11/02/2025 21:39:50-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Iure da Silva Carvalho (Avaliador Interno)
Doutor em Física da Matéria Condensada
Universidade Estadual do Maranhão

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar meu profundo agradecimento primeiramente a Deus, por me conceber saúde, determinação e paciência para concluir este trabalho, mais uma etapa concluída na permissão de Deus para que outras possam vir.

Em segundo lugar, aos meus pais, Edvan Alves de Sousa e Deusilane Santos de Sousa, pelo incentivo e por todo o apoio necessário para que tudo isso tenha sido concluído. Ao meu irmão, Marlyson Santos de Sousa, por seu intelecto e pela ajuda nos momentos que mais precisei.

Também não poderia deixar de agradecer ao meu orientador, que certamente foi mais que um orientador no meio acadêmico, Prof. Dr. Ediomar Costa Serra, pela parceria e oportunidades que me cedeu ao longo do curso, e também por ter dedicado todo o seu tempo para a correção deste trabalho. Ao Prof. Paulo Afonso por demonstrar todo cuidado e preocupação com seus alunos. E por fim, aos meus professores Juliermes Carvalho, Matheus Rêgo, João Porto, Iure Carvalho e Giovani Sousa, que durante o curso se fizeram presente em minha trajetória.

Aos meus amigos e irmãos de sala de aula, especialmente, Kariny, Nádia, Felipe, Cleane, Emilly, Pedro Henrique, Leonardo, Moisés, que de alguma forma fizeram parte de muitos momentos alegres que tivemos juntos.

Ao meu amigo e parceiro de Laboratório, Fandson, pelo apoio e suporte, o qual passamos dois anos aprendendo e trocando conhecimento.

A minha amiga de longa data Lays White, que não se encontra em Caxias, porém se fez presente em alguns momentos que foram fundamentais para minha evolução pessoal. Obrigado por tudo!

Muito obrigado a todos!!!

“Entrego os meus caminhos ao Senhor, e sei
Que só o bem Ele fará
Vou descansar, pois só Ele enxerga a ordem desse caos
Só Ele vê o começo e o final
Vou confiar...”

Esdras Gondim

RESUMO

Devido às suas propriedades singulares, o nitreto de zircônio (ZrN) possui importantes aplicações, por exemplo, é utilizado como revestimento para núcleos de reatores, dado a sua resistência à corrosão em temperaturas elevadas. A importância de sua versatilidade de usos, torna fundamental obter resultados cada vez mais precisos quanto o estudo de sua estrutura atômica e consequentemente suas propriedades intrínsecas. Nesta pesquisa, foi desenvolvido um estudo via simulação computacional das propriedades elétricas e termodinâmicas de filmes finos do ZrN (produzidos por plasma (*sputtering*) a 20°C e a 500°C) utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). As análises foram feitas a partir de resultados obtidos por de Difração de Raios X (DRX) desses filmes. Para isso, foi realizado refinamento Rietveld do DRX de cada filme para a obtenção dos parâmetros de rede. Após isso, foi feita a alteração da estrutura cristalina CFC do ZrN através do programa encifer. A otimização da mesma foi realizada no Quantum Espresso, no qual foi calculado para as propriedades eletrônicas (estrutura de bandas e densidade de estados totais e parciais) e as propriedades termodinâmicas (Entropia, Entalpia, Energia Livre de Gibbs e Temperatura de Debye).

Palavras-chave: ZrN; DFT; Propriedades Termodinâmicas; Propriedades Eletrônicas.

ABSTRACT

Due to its unique properties, zirconium nitride (ZrN) has significant applications, such as its use as a coating for reactor cores due to its resistance to corrosion at high temperatures. The importance of its versatility makes it essential to achieve increasingly accurate results in the study of its atomic structure and, consequently, its intrinsic properties. In this research, a computational simulation study was conducted on the electrical and thermodynamic properties of ZrN thin films (produced by plasma sputtering at 20°C and 500°C) using Density Functional Theory (DFT). The analyses were based on results obtained through X-ray Diffraction (XRD) of these films. Rietveld refinement of the XRD data for each film was performed to determine the lattice parameters. Subsequently, the face-centered cubic (FCC) crystal structure of ZrN was modified using the Encifer software. The optimization of the structure was carried out in Quantum ESPRESSO, where electronic properties (band structure and total and partial density of states) and thermodynamic properties (entropy, enthalpy, Gibbs free energy, and Debye temperature) were calculated.

Keywords: ZrN (zirconium nitride); DFT (*Density Functional Theory*); thermodynamic properties; electronic properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ilustração da estrutura cristalina CFC do ZrN.....	13
Figura 2 - Redes de Bravais agrupadas por sistemas cristalográficos.....	18
Figura 3 - Estrutura Cristalina do Nitreto de Zircônio.	19
Figura 4 – Caracterização da Estrutura de Bandas.....	20
Figura 5 – Rede unidimensional de N+1 átomos	21
Figura 6 - Ciclo autoconsistente de Kohn-Sham.....	35
Figura 7 - Ilustração do método pseudopotencial.	37
Figura 8 - DRX dos filmes finos do ZrN produzidos por magnetron sputtering a 20°C e a 500°C.	40
Figura 9 - Superposição da curva do refinamento Ritveld sobre os picos de DRX dos filmes finos de ZrN produzidos por magnetron sputtering a 20°C e a 500°C.	41
Figura 10 - Estrutura Cristalina ZrN	42
Figura 11 - Gráfico de Otimização.	43
Figura 12 - Estrutura de Bandas do filme fino de ZrN produzido por sputtering a 20°C.....	44
Figura 13 - Densidade de estados total (DOS) do filme fino do ZrN produzido por sputtering a 20°C.	45
Figura 14 - Densidade de Estados Parcial (PDOS) do filme fino do ZrN produzido por sputtering a 20°C.	46
Figura 15 - Estrutura de Bandas do filme fino do ZrN produzido por sputtering a 500°C.	46
Figura 16 - Densidade de Estados Total (DOS) do filmem fino do ZrN produzido por <i>sputtering</i> a 500°C.	47
Figura 17 - Densidade de Estados Parcial (PDOS) do ZrN, produzido por sputtering a 500°C.	48
Figura 18 - Entalpia (18a); Entropia (18b); Energia Livre de Gibbs (18c) a 20°C, respectivamente.	49
Figura 19 - Temperatura de Debye a 20 °C (293K).....	49
Figura 20 - Capacidade Calorífica a 20°C	50
Figura 21 - Entalpia (21a); Entropia (21b); Energia Livre de Gibbs (21c) a 500 °C, respectivamente.	51
Figura 22 - Temperatura de Debye a 500°C (773K).....	52
Figura 23 - Capacidade Calorífica a 500°C (773K)	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características dos sistemas cristalinos.	17
Tabela 2 - Configuração da célula unitária.	42

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

ZrN	Nitreto de Zircônio
DFT	Density Functional Theory
LDA	Local Density Approximation (Aproximação da Densidade Local)
GGA	Generalized Gradient Approximation (Aproximação do Gradiente Generalizado)
PVD	Physical Vapor Deposition (deposição por plasma)
CIF	Crystallographic Information File
DRX	X-ray Diffraction (Difração de Raio-X)

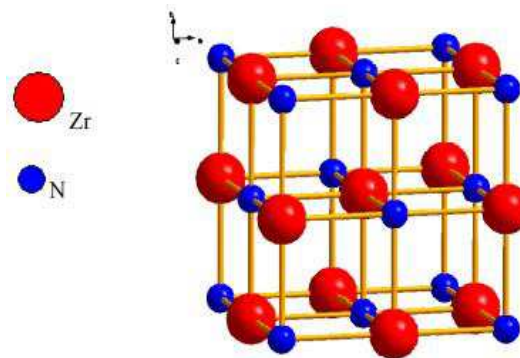
SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	13
2 REFERENCIAL TEÓRICO	16
2.1 Estrutura cristalina.....	16
2.2 Nitreto de Zircônio.....	18
2.3 Propriedades Elétricas.....	19
2.3.1 Teoria de Bandas	20
2.3.2 Densidade de Estados.....	20
2.4 Propriedades Termodinâmicas	22
2.4.1 Energia Livre de Gibbs	22
2.4.2 Entalpia.....	23
2.4.3 Entropia	24
2.4.4 Temperatura de Debye.....	24
2.4.5 Capacidade Calorífica	25
2.5 Modelagem <i>ab-initio</i>.....	25
2.6 Separação de Born-Oppenheimer	27
2.7 Aproximação de Born-Oppenheimer	29
2.8 Aproximação de Thomas-Fermi e de Thomas-Fermi-Dirac.	29
2.9 Teoria Funcional da Densidade (DFT).....	30
2.10 Equações de Kohn-Sham.....	33
2.11 Aproximação LDA	35
2.12 Aproximação GGA.....	36
2.13 Pseudopotencial.....	37
3 METODOLOGIA	39
4 RESULTADOS	42
4.1 Estrutura.....	42
4.2 Propriedades Elétricas.....	44
4.3 Propriedades Termodinâmicas	48
5 CONCLUSÃO	54
REFERÊNCIAS	55

1 INTRODUÇÃO

O ZrN é um composto cerâmico refratário que na temperatura ambiente possui estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) (ver Figura 1). Tem sido extensivamente estudado e aplicado em escala industrial como revestimento protetor em diferentes ferramentas de fabricação, proporcionando significativa otimização das propriedades físicas e químicas dos materiais revestidos, como por exemplo, alto ponto de fusão, resistividade, condutividade térmica, elétrica, e elevada dureza. Além disso, o ZrN também é usado como camada de barreira de difusão em uma variedade de situações, incluindo circuitos integrados, resistores de filmes finos, junções Josephson, revestimentos decorativos e filmes finos em células solares (Freitas 2016; Milani *et al.*, 2010; Hao *et al.*, 2013; Mouhat, 2014).

Figura 1 - Ilustração da estrutura cristalina CFC do ZrN



Fonte: Roman, 2010.

Uma das formas mais comuns na produção de filmes finos de ZrN, é o processo de deposição por plasma (PVD) ou *Magnetron sputtering*. Quando a deposição é feita a temperatura ambiente, o plano cristalográfico preferencial é aquele no qual o parâmetro de rede permite maior acomodação de 13 defeitos (Freitas, 2016), que neste caso, é o plano (111). Esta orientação propiciará a formação de uma estrutura do tipo colunar e com alta densidade de defeitos.

Quando as deposições são feitas em temperaturas elevadas, acima de 300°C, podem ocorrer mudanças na orientação preferencial da estrutura cristalina, passando de (111) para (200). Isso ocorre, devido uma maior mobilidade atômica durante a formação dos filmes finos, produzindo assim, um arranjo atômico com número de defeitos bastante reduzidos na estrutura cristalina do ZrN. Uma melhor compreensão disso, é entender que os átomos de nitrogênio

ocupam tanto sítios tetraédricos quanto octaédricos do ZrN, e com o aumento na temperatura de deposição, ocorre a troca de átomos de N entre esses dois sítios intersticiais (Freitas, 2016).

Essa mudança de orientação preferencial (111) para (200) pode alterar significativamente as propriedades físicas e químicas do ZrN. Por isso, propriedades estruturais, eletrônicas, ópticas e termodinâmicas do cristal do ZrN, têm recebido atenção especial de pesquisadores, (Mota *et al.*, 2015, Milani *et al.*, 2010; Hao *et al.*, 2013) com o intuito de ampliar o conhecimento sobre esse nitreto, em nível de escala nanométrica, bem como criar novas possibilidades de estudos e aplicações baseadas neste nível de escala. Nesse sentido, é possível investigar as propriedades elétricas e termodinâmicas do ZrN produzido por sputtering em baixas e em altas temperaturas (Mouhat, 2014). Tais propriedades têm sido estudadas principalmente através de testes experimentais, sendo ainda pouco investigadas através de simulação computacional, como por exemplo, a Teoria dos Funcionais da Densidade (DFT).

Essa teoria foi inicialmente publicada em 1947 por Walter Kohn, juntamente com o seu aluno Pierre Hohenberg, em um artigo onde apresentavam uma reformulação da mecânica quântica baseada não em funções de onda, mas na densidade eletrônica. Esta densidade, normalmente representada por $\rho(\vec{r})$, mede a probabilidade de se encontrar um elétron no ponto de coordenada. Sobrava então determinar na prática $\rho(\vec{r})$ para um sistema real. A solução chegou no ano seguinte, novamente num artigo de Kohn, mas agora com Lu Sham. Estes dois artigos formam a base da denominada Teoria dos Funcionais da Densidade (DFT). Essa teoria supera a utilização da equação de Erwin Schrödinger anterior a DFT, que apresenta poucas soluções exatas e apenas para sistemas mais simples. A DFT tem por base, a utilização de simulações computacionais e permite aperfeiçoar o entendimento sobre fenômenos físicos e químicos, tanto ao nível macroscópico quanto microscópico (Botti, 2006).

A correspondência da densidade de carga e energia do sistema de muitos corpos e do sistema não interativo, só é exata se o funcional exato for conhecido. Nesse sentido, a teoria do funcional da densidade de Kohn-Sham é uma metodologia empírica, não é possível saber (e nem como abordar sistematicamente) o funcional exato. No entanto, o funcional é universal - não depende dos materiais que estão sendo estudados. Para qualquer sistema particular pode-se, em princípio, resolver a equação de Schrödinger exatamente e determinar o funcional da energia e seu potencial associado. Isso, é claro, envolve um esforço maior do que uma solução direta para a energia. No entanto, a capacidade de determinar propriedades exatas do funcional universal em vários sistemas, permite que excelentes aproximações do funcional sejam desenvolvidas e usadas em estudos imparciais e, portanto, preditivos de uma ampla gama de

materiais, propriedade geralmente associada a uma teoria *ab initio* (primeiros princípios) (Harrison, 2013).

A abordagem *ab-initio* não se caracteriza pela ausência de aproximações, mas pelo fato de que as aproximações não introduzem parâmetros físicos ajustáveis. Claramente, uma aproximação técnica mais eficiente levará a uma tarefa computacional que pode ser tratada com mais facilidade. O ponto de partida da discussão é o Hamiltoniano *ab-initio* do sistema elétron-núcleo acoplado da equação (Beiglbock, 2010).

Na tentativa de corrigir os erros provenientes da não-homogeneidade da densidade eletrônica no espaço, principalmente nos sistemas moleculares, introduziu-se correções à LDA que dependiam do gradiente da densidade eletrônica. O primeiro desses modelos foi o GEA (Gradient Expansion Approximation), no qual foram introduzidos termos como o gradiente da densidade. No entanto, a introdução do gradiente, além de tornar os cálculos muito mais complexos, em geral, não implica em resultados mais refinados que do método LDA (Local Density Approximation). Na década de 80, passou-se a testar expansões mais gerais de $n(r)$ e $\Delta n(r)$, gerando o funcional GGA (Gradient Generalized Approximation).

Vale ressaltar que as aproximações LDA e GGA se complementam, contribuindo para o bom desempenho do método DFT. Com isso, pode-se estudar teoricamente as propriedades de estruturas cristalinas de diversos materiais, tipo os nitretos de metais de transição, como por exemplo, o nitreto de titânio (TiN) e de zircônio (ZrN) (Mota *et al.*, 2015).

Diante disso, o objetivo deste trabalho foi realizar investigações teóricas via formalismo DFT das propriedades elétricas e termodinâmicas do cristal do ZrN. Para isso, foram utilizados dados experimentais obtidos por Difração de Raios X de filmes finos do (ZrN) produzidos por *Magnetron Sputtering* nas temperaturas de 20°C e 500°C.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Estrutura cristalina

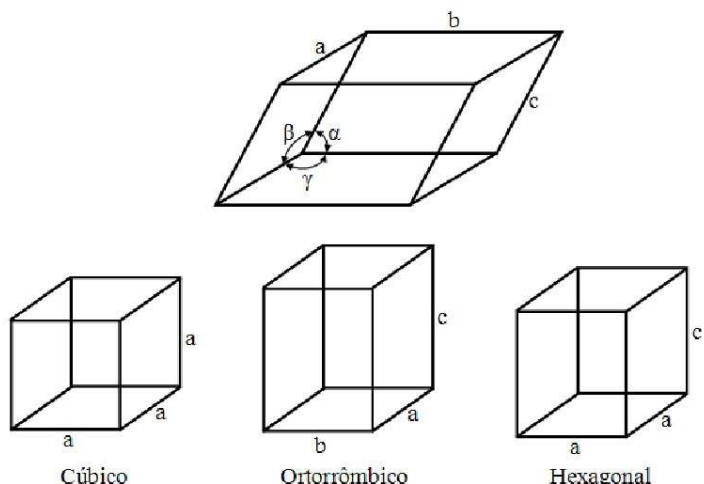
Os sólidos podem ser classificados de acordo com a regularidade dos arranjos dos seus átomos ou íons. Um material cristalino é caracterizado pelo arranjo periódico ou repetitivo ao longo de grandes distâncias atômicas, isto é, existe uma ordem de longo alcance, tal que quando ocorre solidificação, os átomos se posicionarão em um padrão tridimensional repetitivo, no qual cada átomo está ligado aos seus átomos vizinhos mais próximos. Os materiais que não apresentam esse padrão tridimensional de longo alcance, são denominados amorfos ou não cristalinos (Callister, 2012).

Algumas das propriedades dos sólidos cristalinos dependem da estrutura cristalina do material, ou seja, da maneira segundo a qual os átomos, íons ou moléculas estão arrançados no espaço. Existe um grande número de estruturas cristalinas diferentes, todas possuindo uma ordenação atômica de longo alcance; essas estruturas variam desde estruturas relativamente simples, nos metais, até mesmo nas mais complexas, como os materiais cerâmicos e poliméricos (Callister, 2012).

A geometria da célula unitária é completamente definida em termos de seis parâmetros: os comprimentos das três arestas, a , b e c , e os três ângulos entre os eixos α , β e γ . Esses parâmetros são denominados em uma estrutura cristalina como parâmetros de rede cristalina (Callister, 2012).

Com base nesse contexto, existem sete sistemas cristalinos que podem representar as estruturas de todas as substâncias cristalinas conhecidas. Esses sistemas são o cúbico, tetragonal, ortorrômbico, monoclinico, triclinico, hexagonal e romboédrico. As características desses sete sistemas cristalinos são apresentadas na Tabela 1 (Kittel, 2013).

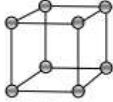
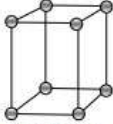
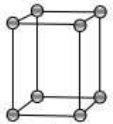
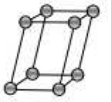
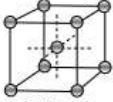
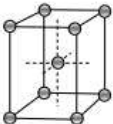
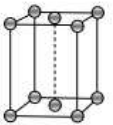
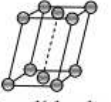
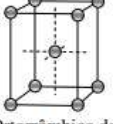
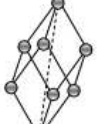
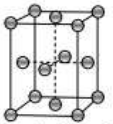
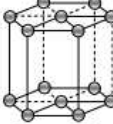
Tabela 1 - Características dos sistemas cristalinos.

Sistemas	Eixos	Ângulos entre eixos	Volume da célula unitária
Cúbico	$a = b = c$	Todos os ângulos = 90°	a^3
Tetragonal	$a = b \neq c$	Todos os ângulos = 90°	$a^2 \cdot c$
Ortorrômico	$a \neq b \neq c$	Todos os ângulos = 90°	$a \cdot b \cdot c$
Hexagonal	$a = b \neq c$	2 ângulos = 90° e 1 ângulo $\neq 90^\circ$	$0,866 \cdot a^2 \cdot c$
Romboédrico	$a = b = c$	Todos os ângulos diferentes e nenhum igual a 90°	$a \cdot b \cdot c \cdot \sin \beta$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	3 ângulos = 90° e 1 ângulo = 120°	$a^3 \cdot \sqrt{1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha}$
Triclínico	$a \neq b \neq c$	Todos os ângulos iguais, mas diferentes de 90°	V
$V = a \cdot b \cdot c \cdot \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$			
			

Fonte: Adaptado (JR., 2013)

Existe um total de quatorze arranjos cristalinos distintos entre estes sete sistemas, nos quais ocorre os arranjos dos pontos da rede cristalina. Esses arranjos são denominados redes de Bravais, como mostrado na Figura 2.

Figura 2 - Redes de Bravais agrupadas por sistemas cristalográficos.

SISTEMAS			
CÚBICO	TETRAGONAL	ORTORRÔMBICO	MONOCLÍNICO
 Cúbico simples	 Tetragonal simples	 Ortorrômbico simples	 Monoclínico simples
 Cúbico de corpo centrado	 Tetragonal de corpo centrado	 Ortorrômbico de base centrada	 Monoclínico de base centrada
	ROMBOÉDRICO	 Ortorrômbico de corpo centrado	
 Cúbico de face centrada	 Romboédrico	 Ortorrômbico de face centrada	TRICLÍNICO
	HEXAGONAL		 Triclínico
	 Hexagonal		

Fonte: Lopes, 2003.

2.2 Nitreto de Zircônio

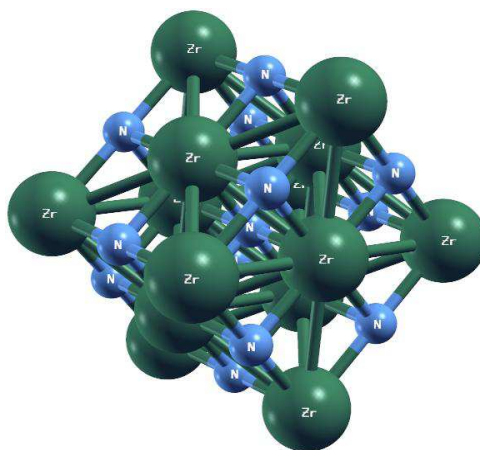
Dos materiais aplicados como revestimento protetor, o nitreto de zircônio (ZrN) ocupa lugar de destaque por ser um material refratário, possuir elevada dureza, alta resistência frente à corrosão e a abrasão, além de possuir alta estabilidade térmica. Além disso, o ZrN apresenta boa condutividade térmica e elétrica, excelente biocompatibilidade e por isso pode ser aplicado inclusive como revestimento sobre biomateriais (Roman, 2010).

Dentre os materiais aplicados como revestimento protetor, destaca-se o nitreto de zircônio (ZrN) por possuir dureza entre 15 a 18 GPa, alta resistência à corrosão, abrasão e desgaste, além de possuir alta estabilidade térmica. Sendo assim, revestimentos de ZrN são empregados em ferramentas de corte, moldes e contatos elétricos (Ramana, 2000). Devido a

sua coloração dourada, também pode ser utilizado como revestimento decorativo. Além disso, o ZrN apresenta uma boa condutividade térmica e elétrica, sendo aplicado como revestimentos protetores e decorativos (Roman, 2010).

O ZrN é um material cerâmico com uma estrutura cúbica de face centrada (CFC), conforme mostra a Figura 3. Ele pode ser produzido através da deposição física a vapor, um método amplamente utilizado para melhorar o desempenho de ferramentas de corte e componentes industriais. Isso aumenta a vida útil desses materiais e fornece um equilíbrio ideal entre suas propriedades desejáveis para a indústria metal-mecânica (Roman, 2010).

Figura 3 - Estrutura Cristalina do Nitreto de Zircônio.



Fonte: Próprio autor, 2024.

Moraes (2023) destaca, que por suas características condutoras, o ZrN é classificado como um material cerâmico com características metálicas, tendo o subnível Zr3d a maior contribuição para essa característica. Além disso, a estrutura de bandas também reforça esse caráter condutor do material, pois as linhas na região próxima à linha de Fermi se entrelaçam, ocasionando a inexistência de gap na estrutura.

2.3 Propriedades Elétricas

Em um sólido cristalino, há uma quantidade imensa de átomos interagindo entre si, superpondo suas ondas. O efeito geral das interações dos elétrons com a rede cristalina é que eles estão dispostos em níveis contínuos de energia separados por bandas proibidas. A maneira com que esses níveis de energia estão distribuídos é chamada de estrutura de banda, e a densidade de estados diz respeito à quantidade de elétrons que podem ocupar um mesmo nível

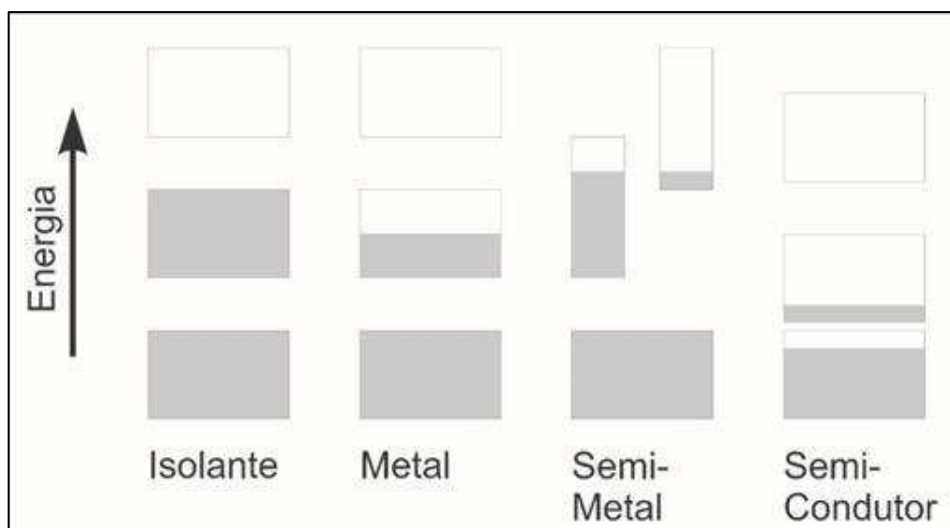
energético. Com base nesses dados é viável dizer se o material em questão é um condutor, semicondutor ou isolante (Sá, 2015; Bastos, 2021).

2.3.1 Teoria de Bandas

Segundo Kittel (2013), a estrutura de bandas de um cristal muitas vezes pode ser descrita adequadamente pelo modelo do elétron quase livre, no qual se supõe que os elétrons de uma banda são perturbados apenas ligeiramente pelo potencial periódico dos íons da rede cristalina. Portanto, este modelo responde qualitativamente a quase todas as perguntas a respeito do comportamento dos elétrons em metais. As bandas proibidas são causadas por reflexões de Bragg das ondas eletrônicas nos cristais. Quando ocorre uma reflexão de Bragg, não existem soluções progressivas da equação de Schrödinger. São estas bandas proibidas que determinam se um sólido é um isolante ou um condutor.

E a última classificação como semicondutor (ver Figura 4), o cristal possui bandas completamente preenchidas, exceto uma ou duas bandas ligeiramente preenchidas ou ligeiramente vazias, tendo um valor intermediário de energia na ordem de 3 eV.

Figura 4 – Caracterização da Estrutura de Bandas.



Fonte: Kittel, 2013.

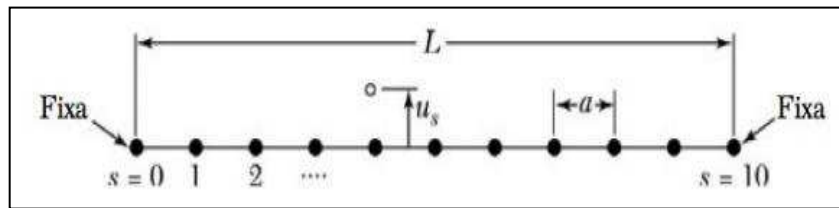
2.3.2 Densidade de Estados

A função densidade de estados, descreve o número de estados que estão disponíveis em um sistema e é essencial para determinar as concentrações de portadores e distribuições de

energia de portadores dentro de um semicondutor. Em semicondutores, o movimento livre das portadoras é limitado a duas, uma e zero dimensões espaciais (Júnior, 2005).

Considere o problema das vibrações em uma rede unidimensional (Figura 5) de comprimento L , com $N + 1$ partículas separadas por uma distância a . Suponha que as partículas nas posições $s = 0$ e $s = N$, nas extremidades da linha, sejam mantidas fixas. Cada modo normal de vibração de polarização p tem a forma de uma onda estacionária (Kittel, 2013).

Figura 5 – Rede unidimensional de $N+1$ átomos



Fonte: Kittel, 2013.

Chamando de u , o deslocamento das partículas (equação 1), temos:

$$u_s = u(0)e^{-i\omega_{k,p}t} \sin Ks a \quad (1)$$

O valor K assume valores limitados pelas condições de contorno descrito pela equação 2:

$$K = \frac{\pi}{L}, \frac{2\pi}{L}, \frac{3\pi}{L}, \dots, \frac{(N-1)\pi}{L} \quad (2)$$

Cada valor permitido de K está associado a uma onda estacionária.

Em um sistema macroscópico, com condições de contornos periódicas, K pode assumir os valores abaixo:

$$K = 0; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L}; \dots \pm \frac{N\pi}{L}$$

O número de modos $D(\omega)d\omega$ em um intervalo $d\omega$ em torno do ponto ω é dada pela expressão 3:

$$D_1(\omega)d\omega = \frac{L}{\pi} \frac{dK}{d\omega} = \frac{L}{\pi} \cdot \frac{d\omega}{d\omega/dK} \quad (3)$$

Em três dimensões, aplicando as condições periódicas de contorno a N^3 , células primitivas (equação 4 e 5), o valor K é dada pela condição:

$$e^{[i(K_x x + K_y y + K_z z)]} \equiv e^{[i(K_x (x+L) + K_y (y+L) + K_z (z+L))]} \quad (4)$$

Logo,

$$K_x, K_y, K_z = 0; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L}; \dots \frac{N\pi}{L} \quad (5)$$

Para cada volume no espaço recíproco existe um K , de forma que:

$$\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 = \frac{V}{8\pi^3} \quad (6)$$

Assim, para cada polarização a densidade de estados fica:

$$D(\omega) = \frac{dN}{d\omega} = \left(\frac{VK^2}{2\pi^2}\right) \cdot \left(\frac{dK}{d\omega}\right) \quad (7)$$

Para condições de contorno, será necessário que a função de onda em qualquer face do recipiente seja igual àquela na face oposta. Essas condições de contorno periódicas ou cíclicas foram vistas anteriormente em conexão com as vibrações da rede. Em uma geometria unidimensional, essas condições de contorno representam um sistema que é topologicamente equivalente a um anel. Em três dimensões, as condições de contorno periódicas dividem todo o espaço em regiões exatamente semelhantes cujas dimensões são (x_0, y_0, z_0) , sendo a função de onda a mesma em cada uma delas, e qualquer uma dessas regiões pode ser usada para representar o interior do poço de potencial correspondente ao recipiente (Kelvey, 1996).

2.4 Propriedades Termodinâmicas

2.4.1 Energia Livre de Gibbs

A estrutura de um sistema é formada por meio de reações químicas, que utilizam energia nesse processo, essa energia é chamada de energia livre de Gibbs (G). Ela é definida pela diferença entre a entalpia e a entropia, como descrito pela Equação 8. Esse processo de reação pode ser espontâneo ou não. Para uma reação ser espontânea deve haver realização de trabalho, ou seja, a energia livre de Gibbs deve ser negativa, pois parte da energia liberada (reação exotérmica) é utilizada para reorganizar os átomos. Essa energia depende da temperatura (T) e da entropia (S), responsável pelo nível de desorganização dos átomos (Correia; Guimarães, 2020). A energia livre de Gibbs é representada matematicamente pela Equação 8.

$$G = H - TS \quad (8)$$

Onde H é o termo que representa a entalpia do sistema, T a temperatura e S sua entropia.

A energia livre de Gibbs é definida a partir da entalpia (H) do sistema, Equação 8. Assim como a energia livre de Helmholtz, a variação da energia livre de Gibbs é de fundamental importância para a determinação da energia máxima que pode ser obtida de um sistema para realizar trabalho, definindo assim se um sistema é espontâneo ou não (Correia; Guimarães, 2020).

2.4.2 Entalpia

A termodinâmica estuda as trocas de calor que ocorrem durante uma reação química, entre o sistema e o ambiente externo. Desta forma, a entalpia mede a energia máxima de um sistema termodinâmico em forma de calor. Durante uma reação química há liberação ou absorção de calor. A liberação é chamada de reação exotérmica, e a necessidade do sistema de absorver calor para que ela ocorra, é conhecida como endotérmica (Quevedo, 2016). A entalpia (H) é definida pela Equação 9.

$$H = U + PV, \quad (9)$$

Na qual U é a energia interna do sistema e PV é a quantidade de energia associada ao conjunto do sistema e vizinhança, representado pela pressão P e volume V . Assim, para realizar cálculos que nos permitem medir as quantidades de calor envolvidas nas reações químicas, primeiramente é necessário conhecer a definição de calor (Q). Este, está associado a diferença de temperatura entre dois sistemas, quando a energia em forma de calor tende a fluir de um corpo com maior temperatura para um corpo de menor temperatura. Portanto, o calor é a energia que é absorvida ou que é liberada do sistema (Quevedo, 2016).

Em condições normais de temperatura e pressão a entalpia absoluta (H) é uma propriedade muito importante, que está relacionada ao calor de reação permitindo realizar cálculos da quantidade de calor absorvida ou liberada em uma reação química, conforme a Equação 10.

$$\Delta H = H_{final} (produto) - H_{inicial} (reagente) \quad (10)$$

Em um sistema, se a pressão for constante, o calor de reação é descrito pela Equação 11.

$$Q_p = \Delta H \quad (11)$$

Todos os sistemas químicos apresentam reações de liberação ou absorção de calor (Q), logo, para as reações exotérmicas, o valor de ΔH será sempre negativo ($\Delta H < 0$) (Quevedo, 2016)

2.4.3 Entropia

A entropia é uma grandeza termodinâmica associada à irreversibilidade dos estados de um sistema físico. Ela está associada ao grau de desordem de um sistema. De acordo com a 2ª Lei da Termodinâmica, a entropia de um sistema termicamente isolado deve sempre aumentar com o tempo, até atingir o seu valor máximo. No entanto, a entropia é capaz de medir o sentido da “seta do tempo” de um sistema (Helerbrock, 2021).

Matematicamente a entropia é definida pela Equação 12, uma razão da quantidade de calor (Q) transferida entre os “objetos” de um sistema termicamente isolado, por sua temperatura.

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} \quad (12)$$

Onde ΔS é entropia (*em J/K*), ΔQ a quantidade de calor (*em J*) e T a temperatura absoluta (*K*), para processos isotérmicos.

2.4.4 Temperatura de Debye

O modelo Debye assume que o sólido é um contínuo elástico no qual todas as ondas sonoras viajam com a mesma velocidade independente de seu comprimento de onda. Assim, a densidade de estado do fônons torna-se parabólica em uma frequência de corte de Debye, ω_D , que pode ser determinado pela condição de normalização que o número total de frequências deve ser igual a $3N$ graus de liberdade se o sólido tiver N átomos (Chen, 2001; Sundman, 2001).

Demonstra-se que em altas temperaturas o calor específico é obtido a volume constante, como mostra a Equação 13.

$$C_v = \frac{1}{volume} \frac{\partial \langle \hat{H} \rangle}{\partial T} \quad (13)$$

Onde n é a densidade de íons do cristal. No caso clássico há uma energia $\frac{3K_B T}{2}$ por grau de liberdade de cada partícula. Assim, para baixas temperaturas tem-se o resultado de Debye, Equação 14, para o calor específico.

$$C_v = \frac{12\pi^4}{5} n K_B \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \quad (14)$$

em que

$$T_D = \frac{\hbar\omega_D}{K_B}$$

E T_D é denominada temperatura de Debye e $\omega_D = C_s K_D$ relaciona-se com n na forma $n = \frac{k^3 D}{(6\pi^2)}$. A Temperatura de Debye é um parâmetro não estrutural que está relacionado com as vibrações da rede, fornecendo informações sobre sua rigidez, ou seja, quanto maior for a temperatura de Debye mais forte é a ligação entre os átomos e, conseqüentemente, menor sua vibração térmica (Soares, 1998).

2.4.5 Capacidade Calorífica

Um material sólido quando aquecido, experimenta um aumento na temperatura, o que significa que alguma energia foi absorvida. A capacidade calorífica é uma propriedade indicativa da habilidade de um material em absorver calor de sua vizinhança; ela representa a quantidade de energia necessária para produzir um aumento unitário na temperatura. Na maioria dos sólidos, a principal maneira de assimilação de energia térmica é por um aumento na energia vibracional dos átomos. Novamente, os átomos nos materiais sólidos estão vibrando constantemente em frequências muito altas e com amplitude relativamente pequenas. Essas vibrações estão coordenadas de tal modo que são produzidas ondas que se propagam pela rede. A energia térmica vibracional para um material consiste em uma série de ondas elásticas, com uma faixa de distribuições e frequências (Callister, 2012).

Em termos matemáticos, a capacidade calorífica C é representada pela equação 15:

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad (15)$$

em que dQ é a energia necessária para produzir uma variação dT na temperatura. Normalmente, a capacidade calorífica é especificada por mol do material ($\frac{cal}{mol} \cdot K$).

Todas as propriedades acima citadas são normalmente estudadas experimentalmente, portanto, podem também ser estudadas através de simulação computacional.

2.5 Modelagem *ab-initio*

A correspondência exata entre a densidade de carga e energia de um sistema de muitos corpos e um sistema não interativo só é possível se o funcional exato for conhecido. Nesse sentido, a teoria do funcional da densidade de Kohn-Sham é empírica, pois não conhecemos o funcional exato e não temos como abordá-lo sistematicamente. No entanto, o funcional é universal e não depende dos materiais estudados. Em teoria, poderíamos resolver a equação de Schrödinger exatamente para qualquer sistema particular e determinar o funcional da energia e seu potencial associado. Embora isso envolva mais esforço do que uma solução direta para a energia, a capacidade de determinar propriedades exatas do funcional universal em vários sistemas, permite o desenvolvimento de excelentes aproximações do funcional para uso em estudos imparciais e preditivos de uma ampla gama de materiais. Isso é geralmente associado a uma teoria *ab initio* (Harrison, 2015; Morais, 2023).

A abordagem ab-initio é caracterizada não pela ausência de aproximações, mas pelo fato de que as aproximações utilizadas não introduzem parâmetros físicos ajustáveis. Uma aproximação técnica mais eficiente resultará em uma tarefa computacional mais fácil de ser tratada. O ponto de partida para essa discussão é o Hamiltoniano ab-initio do sistema acoplado elétron-núcleo da equação 16 (Beiglbock *et al.*, 2015).

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \quad (16)$$

Onde, $\hat{T}_e$ é a energia cinética dos elétrons; $\hat{T}_n$ é a energia cinética dos núcleos; $\hat{V}_{en}$ os potenciais de atração elétron-núcleo; $\hat{V}_{ee}$ os potenciais de repulsão elétron-elétron; $\hat{V}_{nn}$ os potenciais de repulsão núcleo - núcleo. A partir da equação 16, podemos escrever a equação de Schrödinger (17), que se torna:

$$\hat{T}_e \psi(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{T}_n \psi(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{V}_{en} \psi(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{V}_{ee} \psi(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{V}_{nn} \psi(\vec{r}, \vec{R}) = E \psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (17)$$

No entanto, a equação de Schrödinger para sistemas de muitas partículas interagentes não podem ser resolvida de forma analítica.

O primeiro passo padrão para uma solução de um sistema que precisa lidar com a dinâmica acoplada de elétrons e núcleos, ou seja, com a equação de Schrödinger, é um desacoplamento parcial do elétron do movimento nuclear, que depende das diferentes escalas de tempo dos dois tipos de movimento. Isto é conseguido pela aproximação de Born-Oppenheimer. A aproximação de Born-Oppenheimer equivale a uma fatoração da função de

onda total ψ_a em uma função de onda nuclear ψ_{ik}^n e uma função de onda de elétrons ψ_k^e (Engel, 2010).

$$\psi_{a \equiv i, k}(R_1, \dots, R_K; r_1 \sigma_1, \dots, r_N \sigma_N) = \psi_{ik}^n(R_1, \dots, R_K) \psi_k^e(R_1, \dots, R_K; r_1 \sigma_1, \dots, r_N \sigma_N)$$

A função de onda do elétron depende parametricamente da posição dos núcleos.

2.6 Separação de Born-Oppenheimer

Para simplificar o problema para sistemas de multi corpos, a primeira abordagem é separar o movimento dos núcleos do movimento dos elétrons. Essa separação é justificada pelo fato de que os núcleos são muito mais massivos do que os elétrons, permitindo que sejam tratados como estáticos, enquanto os elétrons se movem sob o potencial gerado pelos núcleos fixos (Almeida, 2016).

Com tal consideração, pode-se desprezar o termo de energia cinética dos núcleos no hamiltoniano, o qual passa agora a ser escrito conforme a equação 18.

$$\hat{H} = \widehat{H}_{ele} + \widehat{V}_{nm} \quad (18)$$

Sendo $\widehat{H}_{ele}$ é chamado de hamiltoniano eletrônico. Percebe-se que ele comuta com o vetor posição dos núcleos ($\vec{R}$), expresso na equação 19:

$$[\widehat{H}_{ele}, (\vec{R})] = 0 \quad (19)$$

Isso implica que $\widehat{H}_{ele}$ e $\vec{R}$ possuem funções próprias simultâneas e podem ser diagonalizados de forma conjunta, o que permite a determinação das autoenergias do hamiltoniano eletrônico para diferentes posições nucleares $\vec{R}$, como indicado na equação 20 (Dias, 2015).

$$\widehat{H}_{ele} \xi_m(\vec{r}, \vec{R}) = \varepsilon_m(\vec{R}) \xi_m(\vec{r}, \vec{R}) \quad (20)$$

É possível notar que $\widehat{H}_{ele} \xi_m(\vec{r}, \vec{R})$ representa a função própria eletrônica do estado onde ξ_m é a própria função de onda eletrônica, enquanto $\varepsilon_m(\vec{R})$ é a correspondente autoenergia eletrônica. Com isso, as autoenergias do hamiltoniano total do sistema podem ser obtidas pela soma das autoenergias eletrônicas com o termo que considera a repulsão nuclear, conforme descrito na equação 21 (GOMES, 2015).

$$E_m(\vec{R}) = \varepsilon_m(\vec{R}) + \sum_{k=1}^q \sum_{l < k}^q \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_k Z_l}{|\vec{R}_k - \vec{R}_l|} \quad (21)$$

A partir da dependência das autofunções eletrônicas e suas autoenergias em relação a $\vec{R}$, é viável formar um conjunto completo de autofunções do hamiltoniano eletrônico. O termo $\frac{Z_k Z_t}{|\vec{R}_k - \vec{R}_t|}$ representa a interação eletrostática entre os núcleos k e t , onde Z_k e Z_t são as cargas dos núcleos e $|\vec{R}_k - \vec{R}_t|$ é a distância entre eles. Dessa forma, é possível representar a autofunção total por meio de uma combinação linear dessas autofunções, conforme a equação 22 (Almeida, 2016).

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_{m=1}^p \varphi_m(\vec{R}) \xi_m(\vec{r}, \vec{R}) \quad (22)$$

A partir da expansão apresentada na equação 22, os coeficientes $\varphi_m \vec{R}$ são soluções da equação para o movimento dos núcleos e dependem exclusivamente de $\vec{R}$. Combinando as equações 16 e 22, pode-se obter a equação 23, como mostrado por (Dias, 2015).

$$(\hat{T}_n + E_n(\vec{R})) \varphi_m(\vec{R}) = E_n(\vec{R}) + \sum_{m=1}^p C_{mn}(\vec{R}, \nabla) \varphi_m(\vec{R}) \quad (23)$$

A equação 22 é uma expressão para o hamiltoniano nuclear total, onde o operador $\hat{T}_n$ representa a energia cinética dos núcleos, o potencial efetivo $E_n(\vec{R})$ é determinado pelas equações 20 e 21, e os coeficientes C_{mn} são dados pela equação 24 (Dias, 2015).

$$C_{mn}(\vec{R}, \nabla) = \sum_{k=1}^q \frac{1}{M_k} (\alpha_{nm}^k \nabla_k + \beta_{nm}^k) \quad (24)$$

As matrizes α_{nm}^k e β_{nm}^k consistem em termos cujos elementos na diagonal são referidos como adiabáticos, enquanto os elementos fora da diagonal são denominados de acoplamentos não-adiabáticos (Gomes, 2015).

Caso os coeficientes C_{mn} sejam desprezíveis, a equação de Schrödinger independente do tempo para os núcleos pode ser obtida a partir da equação 25 (Almeida, 2016):

$$(\hat{T}_n + E_n(\vec{R})) \varphi_m(\vec{R}) = E_n \varphi_m(\vec{R}) \quad (25)$$

É possível determinar os estados dos elétrons e dos núcleos de forma dissociável, utilizando as equações 20 e 23. Essa abordagem é conhecida como separação de Born-Oppenheimer (Gomes, 2015).

2.7 Aproximação de Born-Oppenheimer

Através da abordagem de Born-Oppenheimer, pressupõe-se que os termos α_{nm}^k e β_{nm}^k sejam insignificantes, o que resulta na governança dos núcleos pela equação 25. A equação de onda total (Equação 26) é então simplificada e descrita somente pela Equação 26 (Dias, 2015).

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \varphi_n(\vec{R}) \xi_n(\vec{r}, \vec{R}) \quad (26)$$

A separação da equação de Schrödinger em uma descrição do estado eletrônico e outra do estado nuclear, realizada pela aproximação de Born-Oppenheimer, é aplicável apenas quando o acoplamento entre os estados eletrônicos é insignificante, ou seja, quando $C_{mn} \approx 0$. No entanto, essa consideração não é válida em casos em que há cruzamento entre as curvas de potencial, como em estados eletrônicos degenerados, em que o acoplamento é significativo. (Almeida, 2016).

2.8 Aproximação de Thomas-Fermi e de Thomas-Fermi-Dirac.

Os primeiros trabalhos sobre a densidade eletrônica foram realizados independentemente por Thomas e Fermi, e resultaram na formulação da aproximação de Thomas-Fermi. Nesse modelo, a energia cinética de um sistema de elétrons é expressa como um funcional da densidade eletrônica, que é aproximada por um gás homogêneo de elétrons não interagentes (Dias, 2015). Essa aproximação é descrita pela equação 27.

$$E_{TF}[\rho(\vec{r})] = k \int [\rho(\vec{r})]^{\frac{5}{3}} d^3r - \frac{e}{2} \int \rho(\vec{r}) [2v_n(\vec{r}) + V_e(\vec{r})] d^3r + V_{nm} \quad (27)$$

Onde $k = \frac{3h^2}{10M_e} \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}}$, $v_n(\vec{r})$ é o potencial devido aos núcleos, $v_e(\vec{r})$ é o potencial devido aos elétrons, e $\rho_n(\vec{r})$ é a densidade eletrônica. A primeira integral está associada à energia cinética dos elétrons, a segunda está relacionada à atração elétron-núcleo, o terceiro termo diz respeito à repulsão elétron-elétron e o último, à interação núcleo-núcleo. De acordo com Gomes (2015), esta equação é utilizada na teoria da densidade funcional para calcular a energia total de um sistema de elétrons em interação com um conjunto de núcleos.

Na aproximação de Thomas-Fermi, a energia de troca (exchange) do gás de elétrons não foi considerada. Esse termo foi adicionado à equação 27 apenas quando Dirac propôs uma correção, incluindo o efeito da energia de troca, que é descrita pela equação 28 (Dias, 2015).

$$E_{ex} = -\frac{3e^2}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int [\rho_n(\vec{r})]^{\frac{4}{3}} d^3r \quad (28)$$

A inclusão do termo de troca na equação de Thomas-Fermi resulta em um novo funcional de energia, conhecido como a aproximação de Thomas-Fermi-Dirac. Esse funcional é expresso pela equação 29 (Almeida, 2016).

$$E_{TFD}[\rho_n(\vec{r})] = E_{TFD}[\rho_n(\vec{r})] + E_{ex}[\rho_n(\vec{r})] \quad (29)$$

A aproximação de Thomas-Fermi é um importante marco na teoria da densidade funcional. No entanto, esta aproximação apresenta limitações significativas na descrição de sistemas químicos complexos, como por exemplo, uma descrição inadequada das energias de coesão em cristais e a previsão de energias de ligação mais altas para moléculas em relação às energias dos átomos isolados que as compõem. A fim de superar essas limitações, foi desenvolvida a teoria da funcional densidade (DFT), que se baseia no princípio de que a energia total do sistema é uma função da densidade eletrônica e pode ser expressa como um funcional dessa densidade. A DFT é amplamente utilizada na química teórica e computacional para estudar propriedades de sistemas moleculares e sólidos, e é considerada uma das ferramentas mais poderosas para a predição de estruturas e propriedades químicas (Gomes, 2015).

2.9 Teoria Funcional da Densidade (DFT)

A fim de superar a grande dificuldade em resolver a Equação de Schrödinger para um sistema de muitos elétrons sob a influência da interação Coulombiana e do potencial externo dos núcleos, têm sido desenvolvidos diversos métodos. Esses métodos podem ser divididos em duas categorias principais: aproximações ao Hamiltoniano real do sistema por meio de modelos simplificados de Hamiltoniano e aproximações à função de onda de muitos corpos. A Teoria do Funcional da Densidade (DFT), baseada nessas duas possíveis aproximações, oferece uma alternativa interessante, embora possa perder em precisão para métodos mais avançados, como o Método da Interação de Configurações ou funções de Green. No entanto, a DFT é consideravelmente mais versátil (Orestes, 2007).

Hohenberg e Kohn desenvolveram a primeira formulação da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) como uma teoria exata de sistemas de muitos corpos. A densidade eletrônica $\eta(r)$ foi legitimada como uma variável fundamental e a aproximação de Hohenberg-

Kohn (HK) foi publicada em 1964. Essa relação estabelecida por HK pode ser traduzida em dois teoremas, conforme descrito por Reis (2015).

Teorema 2.1. *Para qualquer sistema de partículas interagentes em um potencial externo $V_{ext}(r)$, o potencial $V_{ext}(r)$ é determinado unicamente, exceto por uma constante, pela densidade do estado fundamental $\eta_0(r)$.*

Se a densidade eletrônica de um sistema é conhecida, é possível determinar o potencial correspondente de forma única. Isso é de grande importância, já que a validade deste teorema garante que a densidade eletrônica é suficiente para caracterizar completamente o sistema, já que o Funcional Universal depende apenas do número de elétrons. A prova do teorema, conforme proposto por Kohn e Sham, é apresentada abaixo, embora esta versão seja válida apenas para estados não degenerados (Silva, 2019).

Seja $\eta(r)$ um estado não-degenerado de densidade eletrônica de um sistema de N elétrons em um potencial $V_{ext}(r)$, correspondendo a um estado ϕ_1 de energia E_1 , como evidenciado na Equação 30:

$$E_1 = \langle \phi_1 | \hat{H} | \phi_1 \rangle = \int V_{ext1}(r) \eta(r) dr + \langle \phi_1 | \hat{T} + \hat{U} | \phi_1 \rangle, \quad (30)$$

Onde o Hamiltoniano $\hat{H}_1$ é associado ao potencial $V_{ext1}(r)$, enquanto $\hat{T} + \hat{U}$ são operadores de energia cinética e interação. Considerando uma situação hipotética em que exista um potencial $V_{ext2}(r)$ diferente de $V_{ext1}(r)$ e $\phi_2 \neq e^{i\theta} \phi_1$, podemos deduzir que:

$$E_2 = \langle \phi_2 | \hat{H}_2 | \phi_2 \rangle = \int V_{ext2}(r) \eta(r) dr + \langle \phi_2 | \hat{T} + \hat{U} | \phi_2 \rangle, \quad (31)$$

Desde que ϕ_1 seja não degenerado, o princípio variacional de Reyleich-Ritz é aplicável, conforme é descrito pelas equações 32 e 33:

$$E_2 < \langle \phi_2 | \hat{H}_1 | \phi_2 \rangle = \int V_{ext1}(r) \eta(r) dr + \langle \phi_2 | \hat{T} + \hat{U} | \phi_2 \rangle, \quad (32)$$

$$E_1 < E_2 + \int [V_{ext1}(r) - V_{ext2}(r)] \eta(r) dr, \quad (33)$$

de forma análoga, as Equações 34 e 35 são descritas da seguinte forma:

$$E_2 < \langle \phi_1 | \hat{H}_2 | \phi_1 \rangle = \int V_{ext2}(r) \eta(r) dr + \langle \phi_1 | \hat{T} + \hat{U} | \phi_1 \rangle, \quad (34)$$

$$E_2 < E_1 + \int [V_{ext2}(r) - V_{ext1}(r)]\eta(r)dr, \quad (35)$$

somando as duas equações (34 e 35), obtemos a Equação 36:

$$E_1 + E_2 < E_2 + E_1. \quad (36)$$

Pode-se concluir, que o resultado obtido indica que é impossível encontrar dois potenciais externos distintos que produzam a mesma densidade de carga para o estado fundamental. Isso significa que a densidade de carga determina de forma exclusiva o potencial externo. O corolário decorre do fato de que o hamiltoniano é determinado unicamente pela densidade do estado fundamental. Portanto, a equação de Schrödinger deve ser resolvida para encontrar as funções de onda para todos os estados, com a restrição de que a solução compatível com a densidade dada produzirá apenas a função de onda do estado fundamental, que é única, se a energia associada a ela for a menor possível (Reis, 2015).

Teorema 2.2. *Um funcional universal para a energia $E[\eta]$ em termos da densidade $\eta(r)$ pode ser definida, válido para qualquer potencial externo $V_{ext}(r)$. Para qualquer potencial particular $V_{ext}(r)$ a energia do estado fundamental do sistema é o mínimo global deste funcional. Portanto, a densidade que minimiza o funcional da energia, $E[\eta]$, é justamente a densidade exata do estado fundamental, $\eta_0(r)$.*

De acordo com o primeiro teorema de Hohenberg e Korn, podemos estabelecer uma relação entre a densidade eletrônica $\eta(r)$, o potencial externo $V_{ext}(r)$ e o hamiltoniano $\hat{H}$. Analogamente, a densidade eletrônica e $\tilde{\eta}(r)$ está relacionada ao potencial externo e $\tilde{N}_{ext}(r)$ e a função de onda $\tilde{\phi}$, através do mesmo hamiltoniano, como mostra a Equação 37.

$$E[\tilde{\eta}] = \langle \phi_1 | \tilde{H} | \phi_1 \rangle = \int V_{ext}(r)\tilde{\eta}(r)dr + \langle \tilde{\phi} | \hat{T} + \hat{U} | \tilde{\phi} \rangle \quad (37)$$

Ao usar o princípio variacional de Reyleich-Ritz, obtém-se a Equação 38:

$$\int V_{ext}(r)\tilde{\eta}(r)dr + \langle \tilde{\phi} | \hat{T} + \hat{U} | \tilde{\phi} \rangle \geq \int V_{ext}(r)\tilde{\eta}(r)dr + \langle \tilde{\phi} | \hat{T} + \hat{U} | \tilde{\phi} \rangle \quad (38)$$

Logo, a Equação 39 é descrita da seguinte forma:

$$E[\tilde{\eta}] \geq E[\eta] = E_0 \quad (39)$$

Em conformidade com o segundo teorema de Hohenberg e Korn, o estado de energia mínima é correspondente à densidade eletrônica $\eta(r)$, e qualquer aproximação $\tilde{\eta}(r)$ usada no funcional de energia levará a um resultado maior do que o esperado (Silva, 2019).

2.10 Equações de Kohn-Sham

Depois de apresentarem os teoremas, Kohn e Sham propuseram uma abordagem para tratar sistemas de elétrons interagentes utilizando um sistema não interativo com a escolha de um potencial apropriado, o que tornou o problema um pouco mais simples. Com base nos teoremas de Hohenberg e Kohn, eles conseguiram escrever o funcional de energia de acordo com a Equação 40 (Gomes, 2015):

$$E[\rho(\vec{r})] = \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + G[\rho(\vec{r})] \quad (40)$$

Em que o primeiro termo está associado ao potencial externo, o segundo é devido à interação elétron-elétron e o terceiro termo é um funcional universal da densidade eletrônica, que depende apenas da densidade e não do potencial externo ou da forma como os elétrons interagem entre si. Esse funcional é denominado de energia de troca-correlação e é descrito pela Equação 41 (Dias, 2015).

$$G[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (41)$$

A equação mostrada descreve a energia total de um sistema de elétrons em termos de três termos. O primeiro termo corresponde à energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes com densidade $\rho(\vec{r})$, denotada como $T_0[\rho(\vec{r})]$. O segundo termo é a energia de troca e correlação de um sistema interagente com a mesma densidade $\rho(\vec{r})$, representada por $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. Este termo também inclui uma correção da energia cinética. A condição de vínculo é que a carga total do sistema seja fixa, como mostra a Equação 42:

$$\int \rho(\vec{r})d^3r = N \quad (42)$$

Assim, ao aplicar o teorema variacional ao funcional apresentado na equação 40, juntamente com a condição de vínculo apresentada na equação 42, obtemos a Equação 43:

$$\delta[E[\rho(\vec{r})] - \lambda(\int \rho(\vec{r})d^3r - N)] \quad (43)$$

A expressão 44 é obtida a partir da 43, reescrevendo-a de forma conveniente para a resolução do problema. É dada por:

$$\int \delta\rho(\vec{r}) \left\{ \frac{\delta T_0[\rho(\vec{r})]}{\delta T_0\rho(\vec{r})} + v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' + v_{xc}(\vec{r}) - \lambda \right\} d^3 r = 0 \quad (44)$$

O termo $V_{exc}(\vec{r})$ é definido como o potencial de troca-correlação, que surge da energia de troca-correlação $E_{exc}[\rho(\vec{r})]$ e é dado pela Equação 45:

$$V_{exc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{exc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (45)$$

A Equação 46 define o funcional de energia cinética.

$$T_0[\rho(\vec{r})] = -\frac{\hbar^2}{2M_e} \sum_{m=1}^p \int \psi_m^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_m(\vec{r}) d^3 r = 0 \quad (46)$$

E a densidade eletrônica é dada pela Equação 47:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{m=1}^p \psi_m^*(\vec{r}) \psi_m(\vec{r}) \quad (47)$$

A solução da equação 44 sob as condições de vinculação (Equação 37) e densidade eletrônica (Equação 47) pode ser obtida resolvendo a equação de Schrödinger para uma única partícula, conforme a equação 48 (Gomes, 2015):

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M_e} \sum_{m=1}^p \nabla^2 V_{ks}[\rho(\vec{r})] \right) \psi_m(\vec{r}) = \epsilon_m \psi_m(\vec{r}), \text{ com } m = 1, 2, 3, \dots, p \quad (48)$$

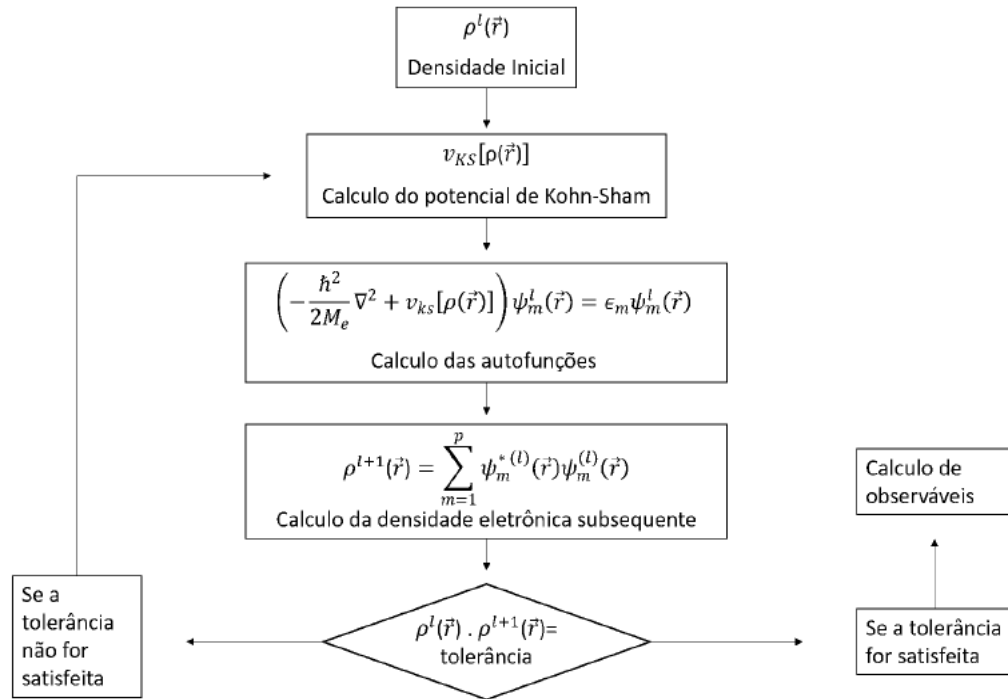
O termo dentro dos parênteses representa o operador Hamiltoniano de Kohn-Sham $\hat{H}_{ks}$ e $V_{ks}[\rho(\vec{r})]$ é o potencial efetivo, dado pela Equação 49 (Almeida, 2016):

$$V_{ks}[\rho(\vec{r})] = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' + v_{ext}(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r})[\rho(\vec{r})] \quad (49)$$

De acordo com Gomes (2015), é possível resolver as equações de Kohn-Sham de maneira autoconsistente, onde o potencial $V_{ks}[\rho(\vec{r})]$ é calculado a partir de uma densidade eletrônica inicial e, em seguida, utilizado para encontrar as autofunções $\psi_m(\vec{r})$. Essas autofunções geram uma nova densidade eletrônica através da equação 43, repetindo o ciclo até que a solução convirja para um estado de menor energia.

Pode-se realizar o processo de solução das equações de Kohn-Sham iterativamente até que a diferença entre duas densidades consecutivas seja menor que um valor desejado, conforme ilustrado na Figura 6.

Figura 6 - Ciclo autoconsistente de Kohn-Sham.



Fonte: Adaptado de Dias, 2015.

No entanto, a dificuldade desse método é que não existe um funcional exato para a energia de troca e correlação, nem mesmo uma forma precisa de determiná-lo. Diante disso, algumas aproximações foram desenvolvidas para o termo $E_{exc}[\rho(\vec{r})]$, tais como a Aproximação da Densidade Local (LDA), proposta por Kohn e Shan, e a Aproximação de Gradientes Generalizados (GGA) (Dias, 2015).

2.11 Aproximação LDA

Na Aproximação da Densidade Local (LDA), assume-se que a densidade eletrônica de um sistema em um ponto $\vec{r}$ é igual à densidade de um gás de elétrons homogêneo, com uma variação suave na vizinhança de $\vec{r}$. Dessa forma, o funcional de troca e correlação é reescrito, como mostra a Equação 50 (Gomes, 2015).

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^h[\rho(\vec{r})] + d^3r \quad (50)$$

O termo $\epsilon_{xc}^h[\rho(\vec{r})]$ representa o funcional de energia de troca e correlação por elétron em um gás homogêneo com densidade $\rho(\vec{r})$, na aproximação LDA. Nessa abordagem, o funcional $\epsilon_{xc}^h[\rho(\vec{r})]$ de troca e correlação pode ser expresso como a soma dos termos de troca e correlação $\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ e $\epsilon_{cor}[\rho(\vec{r})]$ respectivamente, como mostra a Equação 51 (Gomes, 2015).

$$\epsilon_{xc}^h[\rho(\vec{r})] = \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] + \epsilon_{cor}[\rho(\vec{r})] \quad (51)$$

Com isso podemos obter a Equação 52.

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] \approx E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \{ \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] + \epsilon_{cor}[\rho(\vec{r})] \} d^3r \quad (52)$$

Embora a aproximação LDA se baseie na suposição de que a densidade eletrônica varia suavemente em um sistema, ela tem sido aplicada com sucesso na descrição de sistemas atômicos, moleculares e cristalinos, onde a densidade de partículas pode variar rapidamente com a posição. Essa aproximação tem produzido resultados comparáveis aos experimentais em muitos casos (Almeida, 2016).

2.12 Aproximação GGA

A GGA é geralmente mais apropriada para sistemas multieletrônicos reais, já que a densidade eletrônica não é homogênea na maioria dos casos. Portanto, como uma segunda aproximação, é usada uma forma de funcional de troca e correlação que depende do gradiente da densidade eletrônica, conforme apresentado na Equação 53 (Dias, 2015).

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d^3r \quad (53)$$

A GGA apresenta uma melhoria em relação à LDA ao incluir o gradiente da densidade eletrônica em seu funcional de troca e correlação, permitindo uma melhor descrição de sistemas com densidades eletrônicas não homogêneas. No entanto, devido à variedade de implementações possíveis do gradiente da densidade, existem muitas versões da GGA, cada uma com suas próprias vantagens e limitações (Almeida, 2016).

Em termos de resultados experimentais, a LDA tende a subestimar as constantes de rede em cerca de 1 a 3%, enquanto a GGA, em muitos casos, fornece valores mais próximos

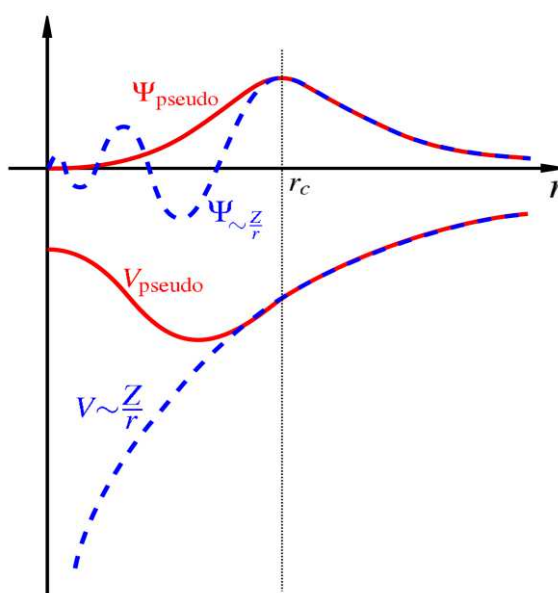
dos experimentais. No entanto, não é possível afirmar qual das duas aproximações é melhor ou pior, uma vez que cada uma tem suas características específicas que podem ser mais adequadas para determinados problemas. Portanto, a escolha entre LDA e GGA depende do sistema em estudo e dos objetivos do cálculo a ser realizado (Almeida, 2016).

Por outro lado, a LDA é uma aproximação mais simples e computacionalmente mais barata do que a GGA, o que a torna mais adequada para sistemas grandes, como sólidos cristalinos. No entanto, como ela subestima as correlações eletrônicas, pode resultar em uma superestimação generalizada da ligação química (Manjunatha, 2013).

2.13 Pseudopotencial

A construção do pseudopotencial e da pseudofunção é feita com base na premissa de que eles são equivalentes ao potencial e à função de onda verdadeira, respectivamente, a partir de um raio de corte r_c (DIAS, 2015). A construção de um pseudopotencial consiste na separação do potencial total de um sistema em um potencial central e um potencial não central. Essa abordagem visa reduzir o tamanho da base de funções de onda necessárias para descrever o sistema, o que pode tornar os cálculos mais computacionalmente eficientes. Conforme mostra a Figura 7.

Figura 7 - Ilustração do método pseudopotencial.



Fonte: Adaptado de Dias, 2015.

O potencial central é descrito por um conjunto menor de funções de onda, enquanto o potencial não central é descrito por um conjunto maior de funções de onda. O pseudopotencial é projetado para descrever os elétrons de valência, enquanto os elétrons mais internos são "removidos" do cálculo, diminuindo o tamanho do sistema a ser tratado. Além disso, a pseudofunção é uma aproximação da função de onda verdadeira que leva em consideração a influência do pseudopotencial (Morais, 2023).

Existem duas principais abordagens para a obtenção de pseudopotenciais: empírica e *ab initio*. Os pseudopotenciais empíricos são ajustados a partir de um conjunto de parâmetros experimentais, enquanto os pseudopotenciais *ab initio* são desenvolvidos para facilitar a resolução da equação de Schrödinger ou de Dirac para o átomo. Os pseudopotenciais *ab initio*, em particular os chamados pseudopotenciais de norma conservada, são os mais amplamente utilizados em DFT. Eles podem ser obtidos por meio da resolução autoconsistente da equação de Kohn-Sham para um sistema simetricamente esférico (Gomes, 2015).

Os pseudopotenciais de norma conservada são submetidos a quatro condições que devem ser satisfeitas. A primeira delas é que as autoenergias calculadas a partir do pseudopotencial devem ser idênticas às autoenergias reais. A segunda condição é que, para r maior ou igual ao raio de corte r_c , as pseudofunções devem ser iguais às funções de onda reais. A terceira condição é que a carga total na região r menor ou igual a r_c deve ser a mesma, independentemente de ser calculada pelas pseudofunções ou pelas autofunções originais. A quarta condição exige que a derivada logarítmica da pseudofunção seja equivalente à da função de onda real. A Figura 7 ilustra as propriedades 2 e 3. A exigência 4 garante que os erros nas medidas de espalhamento sejam desprezíveis e que esses potenciais sejam transferíveis (Dias, 2015).

3 METODOLOGIA

Este trabalho trata de uma pesquisa científica de caráter simulacional, com abordagem qualitativa. Foi desenvolvido no Laboratório de Física dos Materiais e Divulgação Científica (FISMAT), da UEMA Campus Caxias, afim de encontrar os resultados das propriedades eletrônicas e termodinâmicas de filmes finos de nitreto de zircônio (ZrN) em diferentes temperaturas.

Os filmes finos de ZrN utilizados nesta pesquisa, foram cedidos por TERTO (2021). As amostras foram depositadas por plasma, pela técnica de RMS (Magnetron Sputtering Reativo), em um equipamento da marca AJA, modelo Orion 5-HV sputtering system, com uma porta amostra giratória e velocidade angular de 10 rpm, localizado a 100 mm de distância dos alvos. As deposições foram feitas a 20°C e 500°C. O sistema de RMS pertence ao Laboratório de Engenharia de Superfície do Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (P2CEM), da Universidade Federal de Sergipe (UFS).

Para a execução do projeto, foram utilizados os seguintes programas: Rex, Encifer, Vesta, Quantum expresso e Origin.

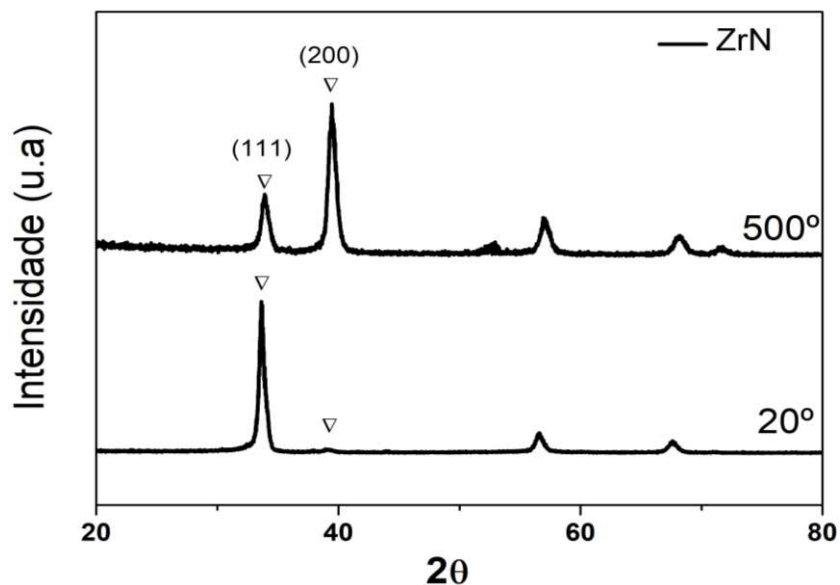
Com o software ReX (Pownder diffraction) foi possível fazer o refinamento Ritveld, para ajustar os parâmetros de um CIF (*Crystallographic Information File*) original, por parâmetros encontrados experimentalmente por difração de raios X. Já o encifer é um software de edição, onde pode ser feitas todas as alterações no CIF de forma padronizada, e de acordo com artigos publicados e bases de dados científicos. O Vesta, possibilita a visualização da célula unitária do material, e os parâmetros de rede.

O Quantum Expresso tem sido bastante utilizado em simulações computacionais, devido ao seu alto desempenho e capacidade de análise rápida. Com ele, é possível fazer o processo de relaxamento e otimização da estrutura cristalina de um material e calcular suas propriedades termodinâmicas, bem como, a Energia Livre de Gibbs, Temperatura de Debye, Capacidade Calorífica.

O Origin foi utilizado para a plotagem e renderização de gráficos obtidos a partir de dados obtidos de uma determinada pesquisa.

Primeiramente, para obter o volume da célula unitária do ZrN produzido por *sputtering* a 20°C e a 500°C, usou-se os dados do DRX experimental (Figura 8) dos filmes finos desse nitreto. Para tanto, usando o software ReX foi possível refinar a estrutura do material pelos dois arquivos em questão.

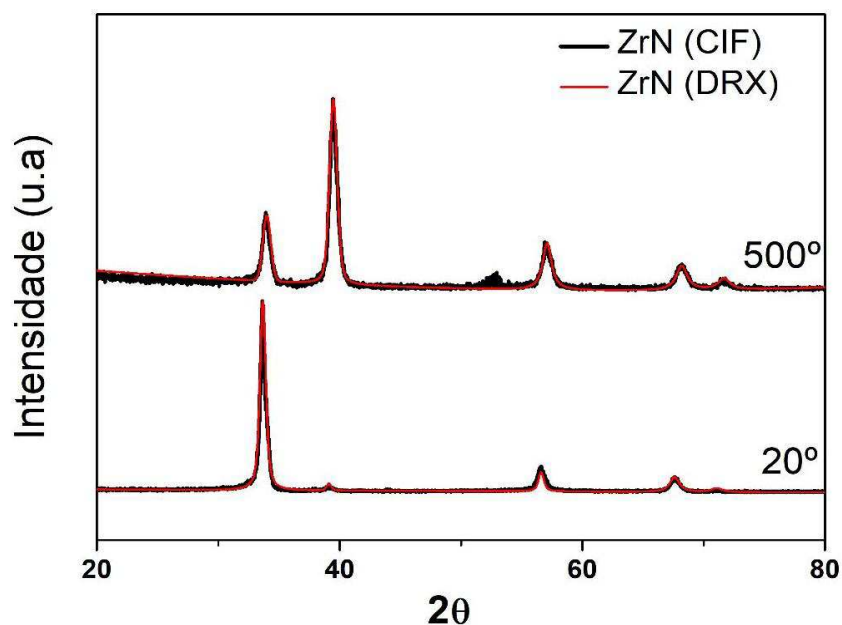
Figura 8 - DRX dos filmes finos do ZrN produzidos por magnetron sputtering a 20°C e a 500°C.



Fonte: Próprio Autor, 2022.

Depois de carregar os dois arquivos, seguiu-se os seguintes passos: Em *Instruments*, na aba *parameters*, foi selecionada a *Scale factor* e *2-thetaoffset* e fez-se um clique em *update*. Em seguida, em *Background, properties*, adicionou-se um *coefficient* P3 seguido da seleção dos coeficientes pré-existent (p1, p2, p3). Em seguida clicou-se em *run* para rodar os comandos selecionados. Na parte *Sample*, na aba *Parameters*, foi selecionado o parâmetro *Pseudo-Voigt*, e novamente clicou-se em *run* para finalizarmos o processo de refinamento. Para a validação de todo processo, observa-se os parâmetros RWP e GOF, se estiver abaixo de 2,0 o processo de refinamento é aceitável. Na Figura 9, pode-se observar os picos de DRX do ZrN experimental e as linhas superpostas do CIF utilizados para o refinamento.

Figura 9 - Superposição da curva do refinamento Rítveld sobre os picos de DRX dos filmes finos de ZrN produzidos por magnetron sputtering a 20°C e a 500°C.



Fonte: Próprio autor, 2022.

Depois disso, foi usado o programa Encifer para a alteração dos parâmetros no arquivo Cif (Arquivo de Informação Cristalográfica). O Cif da estrutura cristalina do ZrN foi retirado do repositório Aflow (<http://www.aflowlib.org/>) com código de verificação ICSD #186384. Com o encifer aberto, foi alterado o parâmetro a (*cel_length*), b (*cel_length*), c (*cel_length*) e (*cell_volume*) que correspondem aos vetores unitários (**a**, **b** e **c**) e o volume da célula, respectivamente. Para a visualização da estrutura e da célula unitária do ZrN, também foi utilizado o programa Vesta. Neste programa, foram alterados os valores de isomeria e ocupação do CIF, que foram obtidos anteriormente no ReX, de cada átomo do ZrN fazendo com que a célula se aproxime mais do material utilizado no experimental.

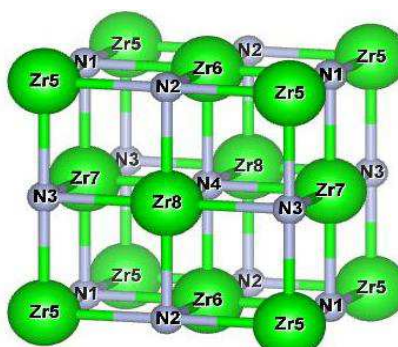
4 RESULTADOS

4.1 Estrutura

As estruturas do ZrN nas temperaturas vigentes, pertencem ao grupo espacial FM-3M (número 225), com parâmetros de rede $a=b=c=4.583878 \text{ \AA}$ para a temperatura de 20°C e $a=b=c=4.555329$ para a 500°C , ambas com ângulos $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$. As coordenadas atômicas foram para Zr (0, 0, 0) e para N (0.5; 0.5; 0.5), nas duas temperaturas.

O volume de célula para a estrutura de 20°C e 500°C , foram $V=96,31 \text{ \AA}^3$ e $V=94,52 \text{ \AA}^3$, respectivamente. Essa diferença de volume possivelmente ocorreu devido ao aumento do tamanho dos cristalitos do ZrN a 500°C , e a mudança na orientação cristalográfica de (111) para a direção (200), observada na Figura 8. Esta mudança ocorre, consequentemente pela maior mobilidade atômica e eletrônica provocada pela elevação da temperatura (Terto, 2021; Roman, 2010). Isso também pode influenciar na alteração de outras propriedades do material, como por exemplo, as termodinâmicas e eletrônicas. A Figura 10 mostra, a estrutura cristalina utilizada para o cálculo das propriedades termodinâmicas e eletrônicas do ZrN produzido por *sputtering* a 20°C e a 500°C .

Figura 10 - Estrutura Cristalina ZrN



Fonte: Próprio autor, 2022

Na Tabela 2, pode-se observar as propriedades dos átomos que formam a estrutura da célula unitária do ZrN.

Tabela 2 - Configuração da célula unitária.

Átomo	Raio Atômico	Caroço	Valência	Átomos por célula	Quantidade de Elétrons de Valencia
-------	--------------	--------	----------	-------------------	------------------------------------

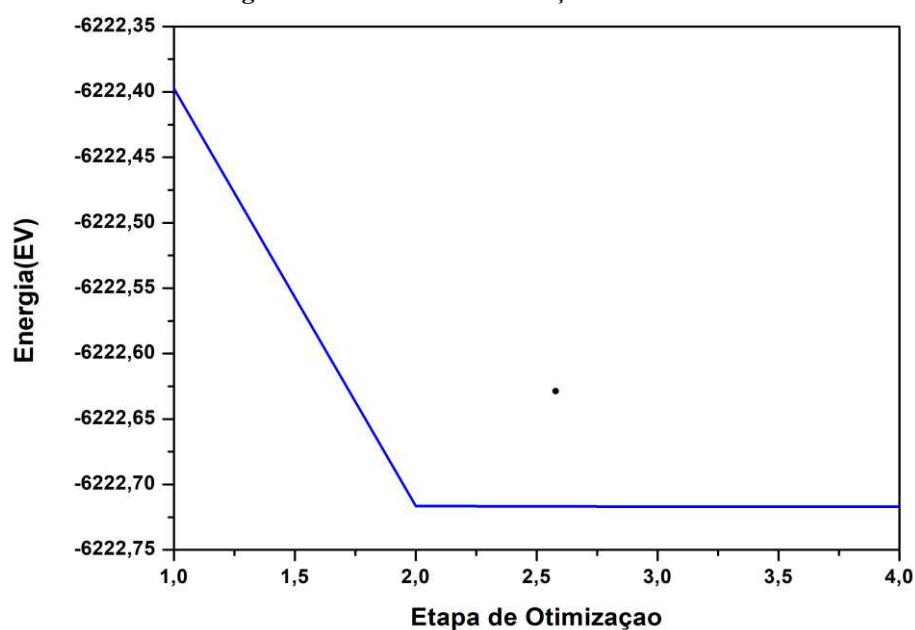
Zr (40)	160 pm	31	9	14	126
N (7)	65 pm	2	5	13	65

Fonte: Próprio autor, 2022.

As configurações eletrônicas utilizadas para os cálculos foram, para o Zr $4s^2 4p^6 4d^2 5s^2$, e para N, $2s^2 2p^3$. A estrutura cristalina do nitreto de zircônio (ZrN) é considerada intersticial, permitindo assim que os átomos de nitrogênio ocupem os interstícios da estrutura, formando ligações metálicas, covalente e algumas poucas ligações iônicas. Dessa forma, esse nitreto apresenta características metálicas, como alta condutividade térmica e elétrica (Terto, 2021).

Para a realização dos cálculos das propriedades, foram utilizados para otimização geométrica da célula unitária a 20°C e a 500°C, os seguintes parâmetros: para a interação entre os elétrons iônicos de valência, foi feita pelo pseudo-potencial ultrasoft, utilizando a aproximação generalizada (GGA) como funcional de troca e correlação. A energia de corte utilizada foi 560,0 eV. Para a integração da zona de Brillouin, foi realizada pelo conjunto de K-points de amostragem de 8x8x8, suficiente para a convergência da estrutura eletrônica. A energia dos átomos usados para convergências de toda a otimização geométrica da célula, foi de $2,0 \times 10^{-5}$ eV.

Figura 11 - Gráfico de Otimização.



Fonte: Próprio autor, 2023

A estrutura foi formada por segmentos de retas ligados a pontos de alta simetria no espaço recíproco, esses pontos foram identificados como G (0.0, 0.0, 0.0), W (0.50, 0.25, 0.75),

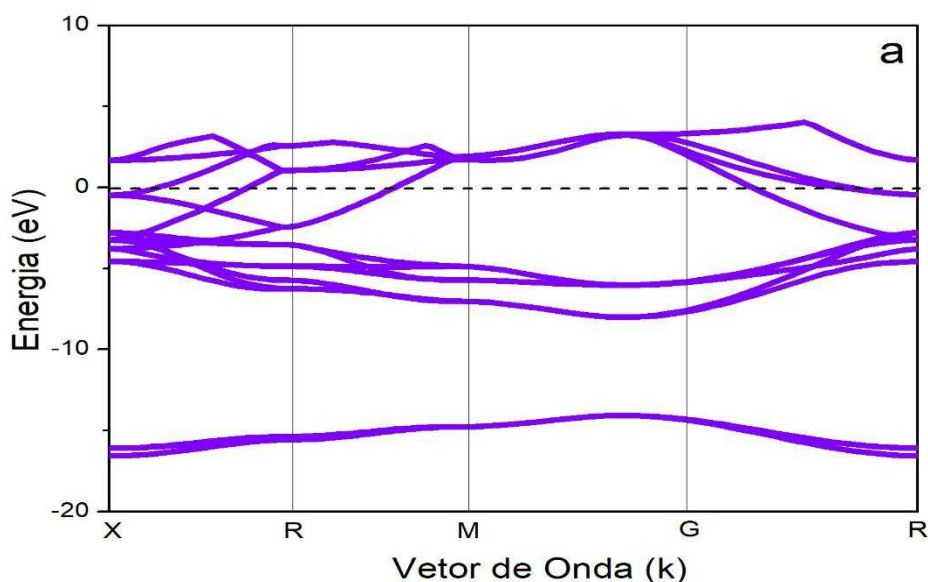
L (0.50, 0.50, 0.50), X (0.5, 0.0, 0.5) e K (0.37, 0.37, 0.75) . A relação de dispersão de ondas dentro da primeira zona de Briollouin, foram essenciais para cálculos das propriedades termodinâmicas e eletrônicas.

4.2 Propriedades Elétricas

Nesta sessão serão apresentados os resultados obtidos a partir do código CASTEP, referente as propriedades eletrônicas do ZrN produzidos por *magnetron sputtering* a 20°C e a 500°C. Foi calculada a estrutura de bandas e a densidade de estados total e parcial.

A Figura 12 mostra a estrutura de bandas variando entre -20 a 10 eV em função dos vetores de onda $X \rightarrow R \rightarrow M \rightarrow G \rightarrow R$. O nível de Fermi foi identificado em 0 eV. É possível observar que ocorre a sobreposição das ondas nas vizinhanças no nível de Fermi (nível de menor energia que determina a condutividade elétrica de um sólido), percebendo-se facilmente um gap nulo. Isso significa que o material possui níveis de energia acima do nível de Fermi que podem ser ocupados, indicando que sua banda de condução está parcialmente preenchida, caracterizando desta forma um material condutor. Resultado semelhante foi encontrado por Setyawati (2010) para o TiN.

Figura 12 - Estrutura de Bandas do filme fino de ZrN produzido por sputtering a 20°C.

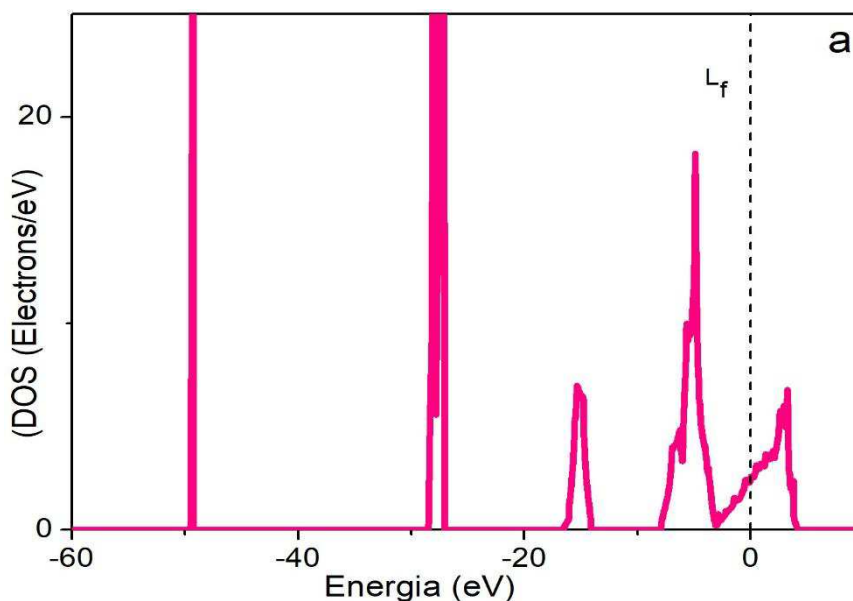


Fonte: Próprio Autor, 2022.

A Figura 13 apresenta o gráfico da densidade de estados total (DOS) do cristal ZrN a 20°C, sendo que os valores de energia são separados pela linha de Fermi. Nota-se que a

diferença entre os picos de energia que atingem os elétrons, diminui quanto maior a energia, e variam com ela. O ponto mais importante é aquele mais próximo da linha de Fermi (entre -9 e 10eV). Isso, somado com uma quantidade significativa de elétrons livres impares que transitam nos subníveis de energia, corrobora na classificação do material como condutor.

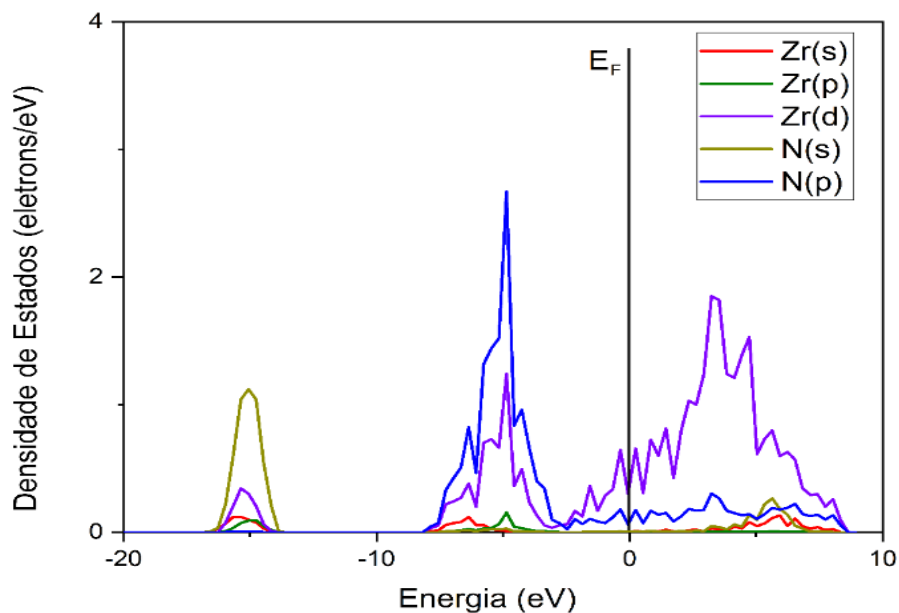
Figura 13 - Densidade de estados total (DOS) do filme fino do ZrN produzido por sputtering a 20°C.



Fonte: Próprio Autor, 2022.

A Figura 14 apresenta a densidade de estados parcial (PDOS), produzidos por *sputtering* a 20°C, variando com a energia em eV. Como as propriedades elétricas do ZrN estão fortemente relacionados com a densidade de estados na vizinhança da energia de Fermi, as análises foram feitas nos dois picos que estão localizados nessa vizinhança. Portanto, percebe-se a relevância do subníveis N-2p e Zr-2d que são os principais distribuídos na região, sendo Zr-2d o que mais contribui na formação da propriedade eletrônica do material. Já os outros subníveis apresentam densidade próximas de 0 nas vizinhanças do nível de Fermi, apresentando pouca contribuição nas propriedades do material.

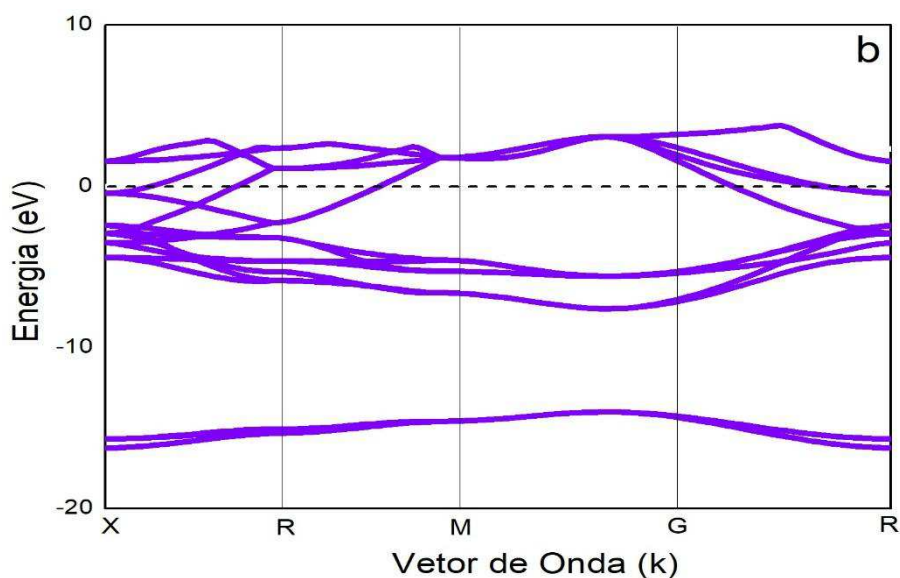
Figura 14 - Densidade de Estados Parcial (PDOS) do filme fino do ZrN produzido por sputtering a 20°C.



Fonte: Próprio Autor, 2022.

A Figura 15 mostra a estrutura de bandas do ZrN produzido na temperatura de 500° C. Percebe-se que não houve alteração na estrutura de bandas, em relação ao nível de Fermi, quando comparado a 20°C (Figura 12), ocorrendo também a sobreposição das ondas sobre a linha de Fermi. Isso caracteriza que o material continua sendo condutor. O gráfico mostra que existe níveis de energia suficientes para serem ocupados por elétrons livres em movimento, indicando que sua banda de condução está parcialmente preenchida.

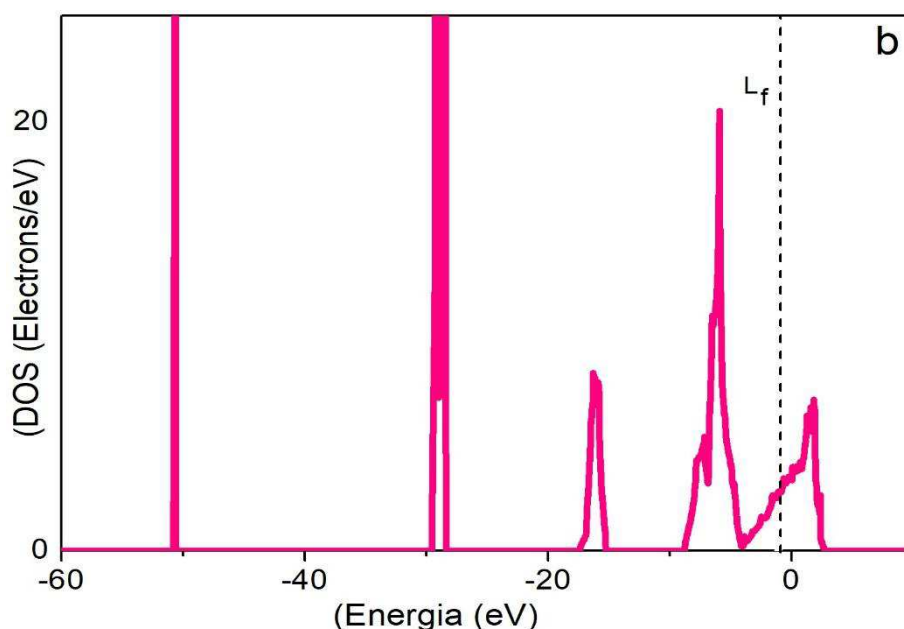
Figura 15 - Estrutura de Bandas do filme fino do ZrN produzido por sputtering a 500°C.



Fonte: Próprio Autor.

A Figura 16 apresenta, o gráfico da densidade de estados total (DOS) do cristal do ZrN produzido por *sputtering* a 500°C. Nota-se que não houve diferença entre os picos de energia que atingem os elétrons. Isso significa que o aumento da temperatura de fabricação do material, mesmo alterando a direção cristalográfica, não altera sua característica de condutor, portanto, ocorre grande mobilidade de elétrons entre as bandas de condução e de valência. Isso pode ser relacionado com o trabalho experimental de TERTO (2021), que indica que o aumento da temperatura de deposição do ZrN, induziu uma tendência de mudança na orientação preferencial da estrutura cristalina em função da maior mobilidade atômica no processo de formação dos revestimentos.

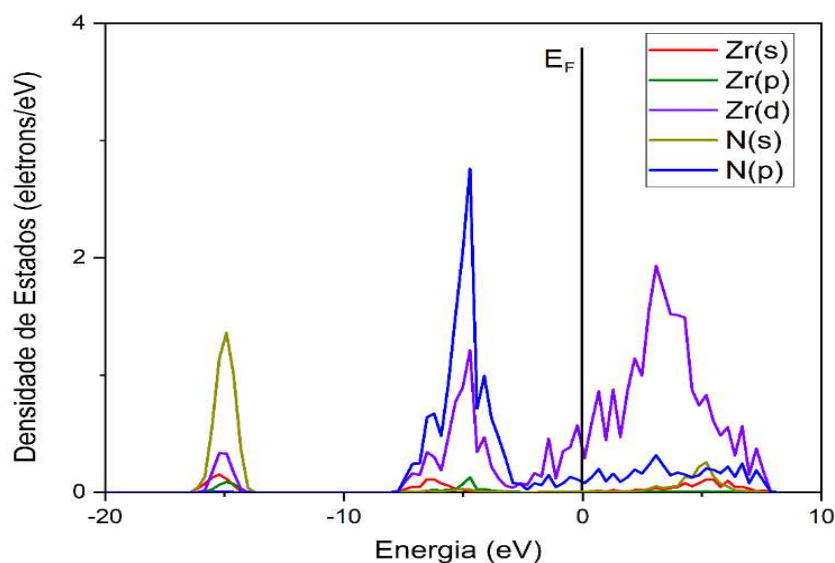
Figura 16 - Densidade de Estados Total (DOS) do filmem fino do ZrN produzido por *sputtering* a 500°C.



Fonte: Próprio Autor, 2022.

A Figura 17 apresenta, a densidade de estados parciais (PDOS) do filme fino do ZrN produzido por Sputtering a 500°C. Percebe-se que não houve alteração dos resultados quando comparados ao (PDOS) obtido a 20°C, mostrado na Figura 14. Pois, os subníveis (d) e (p), se mostram novamente os principais subníveis na região da linha de Fermi, sendo principalmente o Zr(d) o que mais contribui na formação das propriedades eletrônicas do material. O grande nível de energia ocupado por essa camada, distante da alinha de Fermi, reforça a natureza condutora do ZrN. Percebe-se também, que os níveis de energia ocupados por Zr(d) sobrepõem a energia de Fermi, reforçando a característica condutora do material.

Figura 17 - Densidade de Estados Parcial (PDOS) do ZrN, produzido por sputtering a 500°C.



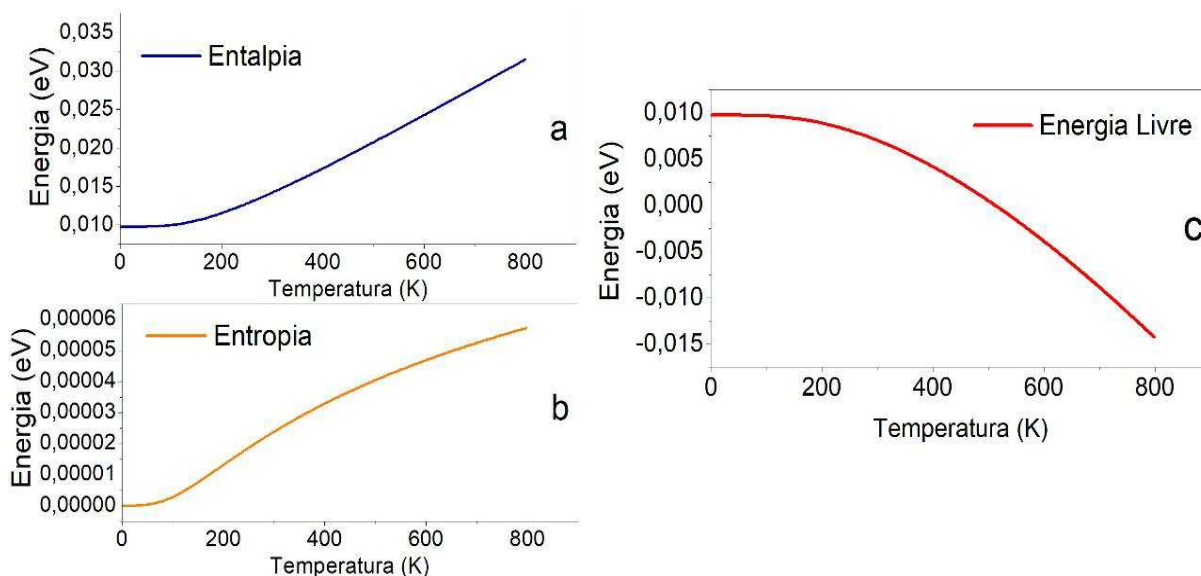
Fonte: Próprio Autor, 2022.

4.3 Propriedades Termodinâmicas

O comportamento térmico do ZrN foi analisado pelos seguintes potenciais termodinâmicos: Entalpia (H), Entropia, Energia Livre (G), Capacidade Térmica (C_v), temperatura de Debye (θ_D) (Santos, 2021; Carneiro, 2009). Percebe-se na (Figura 18a), que a Entalpia aumenta com a elevação da temperatura, alcançando o valor $\approx 0,032 \text{ eV}$ em um intervalo de 0 a 800 K. Da mesma forma a Entropia (Figura 18b) cresce quando a temperatura aumenta, atingindo um valor de $\approx 0,000057 \text{ eV}$, consequentemente ocorrendo um processo de reação espontâneo. A (Figura 18c) mostra, que a energia livre de Gibbs (G) do ZrN diminui com o aumento da temperatura, atingindo $\approx -0,014 \text{ eV}$ quando a temperatura atinge seu valor máximo de 800 K.

Isso significa, que a variação da entalpia e entropia em função da temperatura num intervalo de 0 a 800 K, resultou numa energia (G) negativa $\approx -0,014 \text{ eV}$, sendo, portanto, o valor máximo de energia que pode ser retirado do sistema. A Entalpia e Entropia aumentam no processo de formação do ZrN, isto é, aumentam com a temperatura. E como a entalpia é positiva o processo de reação é endotérmico, pois houve absorção de energia.

Figura 18 - Entalpia (18a); Entropia (18b); Energia Livre de Gibbs (18c) a 20°C, respectivamente.

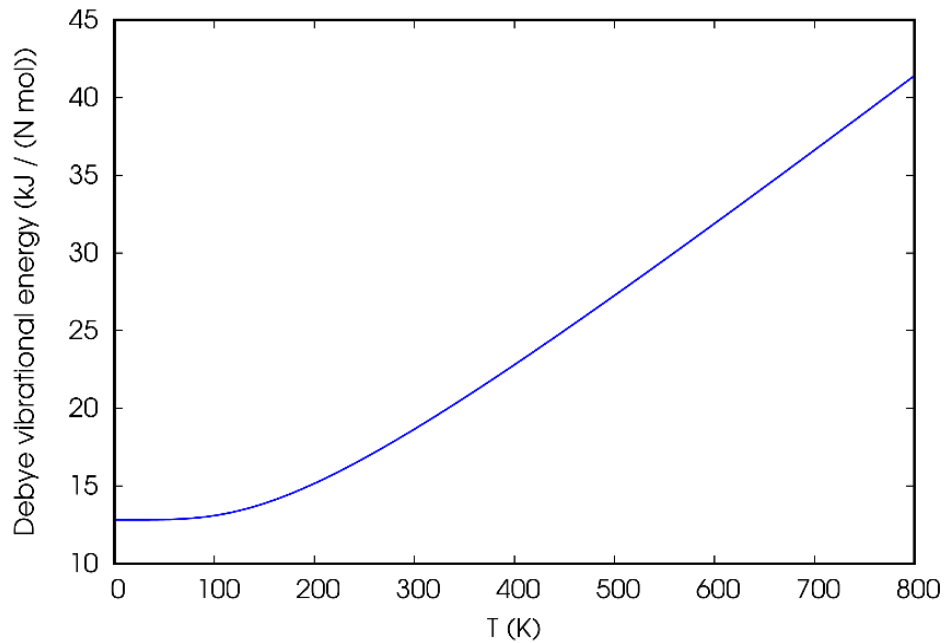


Fonte: Próprio autor, 2024.

A Figura 19, apresenta a Temperatura de Debye obtida por simulação para o ZrN . Essa Temperatura, é um parâmetro fundamental que correlaciona propriedades térmicas e elásticas de sólidos. Ela define quanto um material é rígido e sem flexibilidade (Santos, 2021), sendo essencial para o cálculo da capacidade calorífica ou térmica C_v vibracional (Seifitokaldani, 2016).

Observa-se na Figura 19, que a rigidez do nitreto de Zircônio (ZrN) cresce à medida que a temperatura de Debye aumenta, ou seja, quanto maior for a temperatura de Debye mais forte são as ligações entre seus átomos e consequentemente, menores são suas vibrações térmicas entre os mesmos (Santos, 2021). Ou seja, o que explica o aumento na energia vibracional de Debye é a contribuição dos modos de vibração da rede cristalina, conhecidos como fônons, relação entre temperatura e energia vibracional (excitação térmica). À medida que a temperatura aumenta, os átomos em uma rede cristalina recebem mais energia térmica. Essa energia extra aumenta a amplitude das vibrações dos átomos em torno de suas posições de equilíbrio.

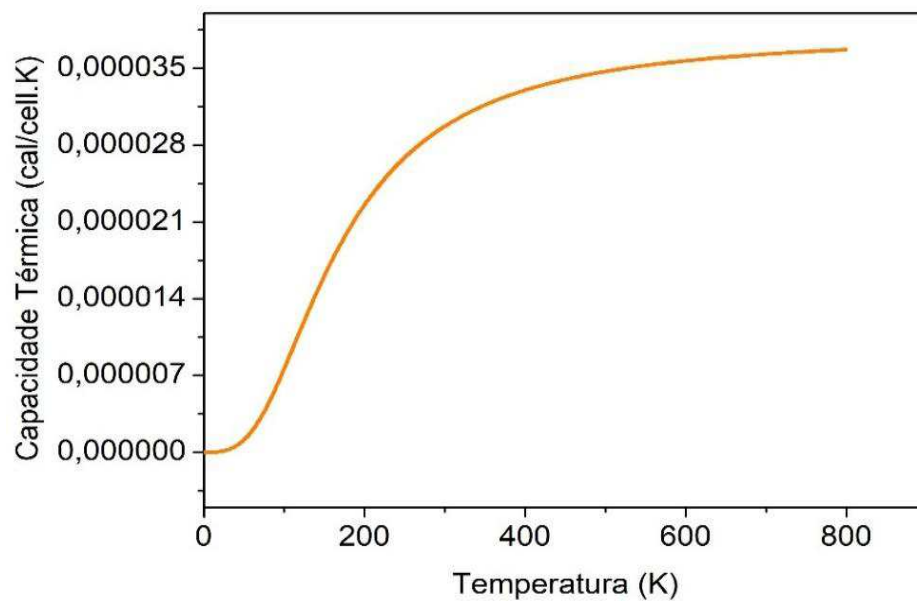
Figura 19 - Temperatura de Debye a 20 °C (293K).



Fonte: Próprio autor, 2023.

A Figura 20, apresenta a capacidade calorífica do ZrN produzido por plasma a 20°C ou 293K. A capacidade térmica é definida como uma grandeza que quantifica a razão entre a quantidade de calor recebido pelo corpo e a variação da temperatura. Percebe-se que a capacidade térmica do ZrN varia de $0 \frac{\text{cal}}{\text{célula}} \cdot K$ a $\approx 0,000036 \text{ cal/célula} \cdot K$, tornando-se estável e praticamente independente da temperatura.

Figura 20 - Capacidade Calorífica a 20°C

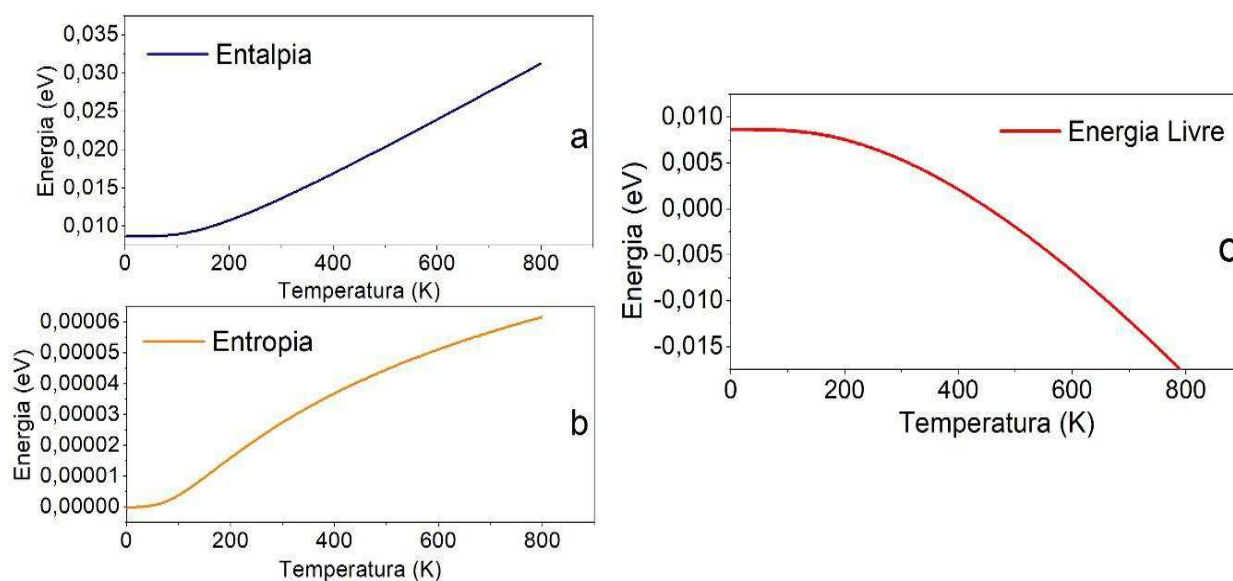


Fonte: Próprio autor, 2023.

A Figura 21 apresenta os resultados obtidos para o ZrN produzido por Sputtering a 500 °C. Na Figura 21a, observa-se que a Entalpia aumenta com a elevação da temperatura, alcançando o valor $\approx 0,031 \text{ eV}$ em um intervalo de 0 a 800 K, de forma que a Entropia (Figura 21b) cresce quando a temperatura aumenta, atingindo um valor de $\approx 0,000060 \text{ eV}$, consequentemente ocorrendo um processo de reação espontâneo. A (Figura 21c) mostra, que a energia livre de Gibbs (G) do ZrN diminui com o aumento da temperatura, atingindo $\approx -0,017 \text{ eV}$, quando a temperatura atinge seu valor máximo de 800 K ou 526,85 °C.

Isso significa, que a variação de entalpia e entropia em função da temperatura num intervalo de 0 a 800 K, resultou numa energia (G) negativa $\approx -0,017 \text{ eV}$, sendo, portanto, o valor máximo de energia que pode ser retirado do sistema. A Entalpia e Entropia aumentam no processo de formação do ZrN, isto é, crescem com a elevação da temperatura. E como a entalpia é positiva o processo de reação é endotérmico, pois houve absorção de energia. Diante disso, pode-se afirmar que os resultados dos potenciais termodinâmicos do ZrN produzido por sputtering a 500°C, não divergiram de forma significativa em relação a 20°C, (ver Figura 18). A maior alteração, ocorreu na Energia Livre, que a 20°C foi de $\approx -0,014 \text{ eV}$ e a 500°C, ficou em $\approx -0,017 \text{ eV}$. Isso foi atribuído, a mudança na direção cristalográfica preferencial (111) a 20°C, para (200) a 500°C, visto na Figura 7.

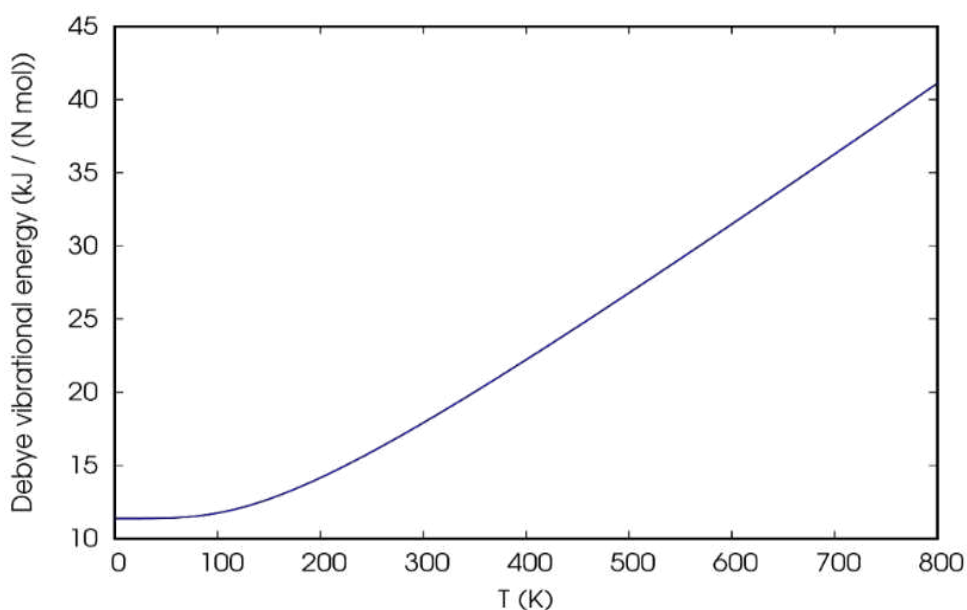
Figura 21 - Entalpia (21a); Entropia (21b); Energia Livre de Gibbs (21c) a 500 °C, respectivamente.



Fonte: Próprio Autor, 2023.

A Temperatura de Debye, é um parâmetro fundamental que correlaciona propriedades térmicas e elásticas de sólidos. Ela define quanto um material é rígido e sem flexibilidade (Santos, 2021), sendo essencial para o cálculo da rigidez, da capacidade calorífica ou térmica C_v vibracional de um sólido (Seifitokaldani, 2016). A Figura 22 mostra o estado de vibração de energia vibracional de Debye em função da temperatura. Com isso, é possível afirmar que a rigidez do nitreto de zircônio (ZrN), cresceu à medida que a temperatura de Debye aumentou até 800°C, uma vez que, quanto maior for a temperatura de Debye mais forte são as ligações entre seus átomos e consequentemente, menores são suas vibrações térmicas entre os mesmos (Santos, 2021). Para esse caso, não foi possível afirmar se houve alterações na rigidez do filme de ZrN devido a mudança de direção cristalográfica (Figura 7) em decorrência da mudança de temperatura de 20°C para 500°C na produção desse nitreto.

Figura 22 - Temperatura de Debye a 500°C (773K).

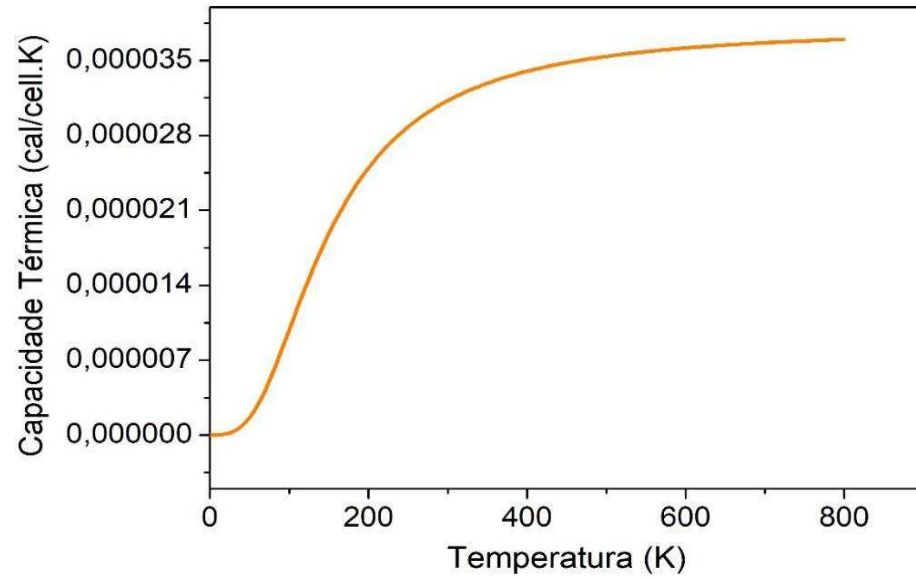


Fonte: Próprio Autor, 2023.

A Figura 23, apresenta a capacidade calorífica (C_v) do ZrN produzido por plasma a 500°C. A capacidade térmica é definida como uma grandeza que quantifica a razão entre a quantidade de calor recebido pelo corpo e a variação da temperatura. Percebe-se que a capacidade térmica do ZrN variou de $0 \frac{cal}{célula} . K$ a $\approx 0,000037 cal/célula . K$, tornando-se estável e praticamente independente da temperatura. Percebe-se que houve uma pequena alteração nos valores da Capacidade Térmica, quando se compara (C_v) das temperaturas de 20°C (Figura 20) e 500°C (Figura 23), pois o material continua estável quando é submetido a essas duas temperaturas. Isso significa que a mudança de direção cristalográfica preferencial de

(111) para (200), mostrados na Figura 7, não causaram alterações significativas na capacidade térmica do ZrN.

Figura 23 - Capacidade Calorífica a 500°C (773K)



Fonte: Próprio Autor, 2023.

5 CONCLUSÃO

Este trabalho forneceu os resultados dos cálculos realizados por meio de estudos por simulação computacional via DFT, utilizando a técnica baseada em primeiros princípios, das propriedades eletrônicas e termodinâmicas do nitreto de zircônio nas temperaturas de 20° C e 500° C. Sob esse viés, nota-se que o estudo das propriedades eletrônicas do material (ZrN) a 20° C e a 500° C, através da estrutura de bandas e densidade de estados total (DOS) e parcial (PDOS), foi possível observar claramente que se trata de um material condutor, e que a produção deste material nas temperaturas de 20°C e 500°C, não alteraram significativamente suas propriedades eletrônicas.

No que tange as propriedades termodinâmicas do mesmo material, a 20° C e a 500° C, pelo estudo de primeiros princípios, o resultado foi determinante para mostrar que o *ZrN* apresenta ótima estabilidade, e sua formação ocorre de forma espontânea, pois a energia livre de Gibbs converge para um valor negativo.

Com relação à capacidade térmica e temperatura de Debye, observou-se que ambas crescem à medida que a temperatura aumenta, o que confirma a rigidez do *ZrN*. Desta forma, o *ZrN* mostra ser resistente em altas temperaturas, o que o torna útil para aplicações em setores industriais como forma de revestimento de superfícies e fabricação de pastas térmicas para circuitos eletrônicos. Além disso, a espontaneidade no processo de formação de sua estrutura aumenta a tenacidade, resistência à tração, oxidação, desgaste e à erosão, não alterando as propriedades mecânicas e microestruturais de suas ligas. Ao comparar os resultados dos potenciais termodinâmicos do ZrN produzido a 20°C e 500°C, não se observou alterações significativas entre seus valores, mesmo havendo alteração na direção cristalográfica preferencial de (111) para (200).

Em síntese, os estudos realizados evidenciaram que o Nitreto de Zircônio (ZrN) é um material condutor com propriedades eletrônicas e termodinâmicas estáveis, nas temperaturas de 20°C e 500°C.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, E. F. **Investigação teórica das propriedades estruturais e eletrônicas de materiais bidimensionais baseados em nitreto de alumínio (h-AlN)**. Tese (Doutorado) — Universidade Federal da Bahia, Salvador, Brazil, 2016.
- BASTOS, D. B. **Estudo Teórico Computacional das Propriedades Elétricas e Ópticas do Nitreto de Alumínio (AlN) via formalismo DFT**. 2023. Monografia (Graduação em Física) — Universidade Estadual do Maranhão, Caxias. 2023.
- BEIGBOCK, W. Et al. **Density Functional Theory**. Springer. Nova York, 2010.
- CALLISTER, W. D. J. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução** - Rio de Janeiro: LTC, 2012. Ed.8.
- CARNEIRO, M. A. **Cálculos de Primeiros Princípios das Propriedades Eletrônicas e Vibracionais de Nanotubos de Carbono Funcionalizados ou sobre Strain**. Tese (Doutorado em Física) — Universidade Federal Fluminense. Niteroi, 2009.
- CHEN, Q; SUNDMAN, B. *Calculation Of Debye Temperature For Crystalline Structures—A Case Study On Ti, Zr, And Hf*. Acta mater. n. 49. p. 947–961, 2001.
- CORREIA, J. J & GUIMARÃES, G. F. **Definição de Energia Livre de Gibbs em Fontes Didáticas**. UESB, 2020.
- DIAS, M. L. **Investigação por DFT de fios de Fe, Co e Ni dopados**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Maranhão, São Luís, Brazil, 2015.
- ENGEL, Eberhard. Et al. **Density Functional Theory**. Springer. Nova York, 2010.
- FREITAS, F. G. R. **Influência do Teor de Silício em Filmes Finos de Nitreto de Zircônio Depositados por Magnetron Sputtering Reativo**. Tese de D.Sc., UFS, Aracaju, SE, Brasil, 2016.
- GOMES, A. F. **Teoria do funcional de densidade aplicada a reatividade química de combustíveis e biocombustíveis na fase gasosa: gasolina, etanol e gasolina-etanol**. Dissertação — Universidade Federal do Pará, Belém, Brasil, 2015.
- HAO, Y.J., REN, H.S., ZHU, B. *et al*. Theoretical study of the structural phase transformation and elastic properties of the zirconium nitride under high pressure. **Solid State Sciences**, v. 17, pp. 1-5, Marc. 2013.
- HARRISON, N. An Introduction to Density Functional Theory. **Londres**: Imperial College London, 2015.
- HARRISON, Nicolas. **An Introduction to Density Functional Theory**. Londres, 2015.
- HELERBROCK, Rafael. **O que é entropia**; Brasil Escola.

JÚNIOR, Calvin. **Density of States: 2D, 1D, and 0D**. Georgia Institute of Technology, p. 1-23, 17 dez. 2005.

KITTEL, Charles. **Introdução à física do estado sólido** - Rio de Janeiro: LTC, 2013. Ed.8.

LOPES, Jorge Teófilo. **Estrutura e Propriedades dos Materiais: Estrutura Cristalina**. UFPA, ITEC, FEM, 2003. Disponível em: <https://jorgeteofilo.wordpress.com/wp-content/uploads/2011/08/epm-apostila-capitulo031.pdf>. Acesso em 23 de fev. de 2024.

MANJUNATHA, R. Theoretical modeling of metal oxide catalysts: Dft, lda, gga, and beyond. **Catalysis Science Technology**, Royal Society of Chemistry, v. 3, n. 4, p. 898–916, 2013.

MC.KELVEY, John. **Física del Estado Sólido y Semiconductores**. Limusa. México, 1996.

MIGUEL, A. M. BOTTI. F. **O Que é e para que serve a Teoria dos Funcionais da Densidade?**. Gazeta de Física, v.29, n. 4, 2006.

MILANI, R.; LORENZI, R. F. L.; SOARES, G. *et al.* Dureza e resistência ao desgaste da camada de ZrN formada por nitretação a plasma sobre zircônia parcialmente estabilizada com ítria. **Cerâmica**, v.56 nº.339, S. P. Jul. 2010.

MOHAMMADPOUR, A; AL-NU'AIRAT, J; JIANG, Z; *et al.* **Thermo-Mechanical Properties of Cubic Titanium Nitride, Molecular Simulation**. Molecular Simulation, v. 40, p. 415-423, Nov. 2017.

MORAIS, F. S. **Análise Computacional das Propriedades Ópticas e Mecânicas do Nitreto de Zircônio (ZrN) através da Teoria do Funcional da Densidade (DFT)**. 2023. Monografia (Graduação em Física) – Universidade Estadual do Maranhão, Caxias. 2023.

MOTA, O.U.O., ARAUJO, R. A., WANGB, H. *et al.* Mechanical Properties of Metal Nitrides for Radiation Resistant Coating Applications: A DFT Study. **Physics Procedia**, v. 66, pp. 576 – 585, 2015.

MOUHAT F, COUDERT F-X. Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems. **Phys Rev B**. 2014.

ORESTES, E. Generator coordinate method in time-dependent density-functional theory: memory made simple. The Journal of chemical physics, **American Institute of Physics**, v. 127, n. 12, p. 124101, 2007.

QUEVEDO, R. T. **Entalpia**. Faculdade Anhanguera, 2016.

Ramana, J. V., Kumar, S., David, C., Ray, A. K., Raju, V. S., **Characterisation of zirconium nitride coatings prepared by DC magnetron sputtering**. Materials Letters, 43: p. 73 - 76. 2000.

ROMAN, D. **Deposição de filmes finos de nitreto de zircônio para aplicação em biomateriais**. Dissertação de M.Sc., UCS, Caxias do sul, RS, Brasil, 2010.

SÁ, Louis Gustavo da Costa Sobral e. **Estudo das propriedades eletrônicas de grafeno e gafeno/Cu(111)**. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Física) - UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE, [S. l.], 2015.

SANTOS, P. P. **Propriedades Estruturais e Eletrônicas de Materiais Compostos de Silício e Alumínio**. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2017.

SANTOS, W. **Propriedades eletrônicas, ópticas e vibracionais de nanoestruturas TMDs RuX_2 ($X = S, Se$ e Te) via DFT**. 2021. 67f. Dissertação (de Mestrado), Programa de Pós Graduação em Física da Unidade Acadêmica de Física da Universidade Federal de Campina Grande, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 2021.

SEIFITOKALDANI, A; GHERIBI, A E; MICKAEL, D; et al. **Universidade Fragment Descriptors for Predicting Properties of Inorganic Crystals**. Phisica B: Condensed Matter, v. 662, p. 240-251, Mar. 2016.

SETYAWAN, WAHYU; CURTAROLO, STEFANO. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. **Computational materials science**, v. 49, n. 2, p. 299-312, 2010.

SILVA, J. A. **Teorema Hohenberg-Kohn: uma introdução à teoria do funcional da densidade**. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Física), [S.l.]: Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2019.

SOARES, E. A. **A Temperatura de Debye de Superfícies (1988)**. Disponível em: <http://lilith.fisica.ufmg.br/~edmar/fisica/doutorado/node19.html>. Acessado no dia 04/03/2021.

TERTO, André Romão. **Influência da temperatura de deposição nas propriedades mecânicas e tribológicas e na resistência à oxidação de filmes finos de $Zr_{1-x}Si_xN$ depositados por magnetron sputtering reativo**. 2021. 109 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, 2021.