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

ESTUDO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS EM NANOFIOS DE ARSENETO DE ÍNDIO E FOSFETO DE ÍNDIO

TESE DE DOUTORADO

Cláudia Lange dos Santos

Santa Maria, RS, Brasil
2011

ESTUDO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS EM NANOFIOS DE ARSENETO DE ÍNDIO E FOSFETO DE ÍNDIO

por

Cláudia Lange dos Santos

Tese apresentada ao Curso de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Concentração em Física da Matéria Condensada, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do grau de

Doutor em Física

Orientador: Paulo Cesar Piquini

Santa Maria, RS, Brasil

2011

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

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Tese de Doutorado

ESTUDO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS EM NANOFIOS DE ARSENETO DE ÍNDIO E FOSFETO DE ÍNDIO

elaborada por
Cláudia Lange dos Santos

como requisito parcial para a obtenção do grau de
Doutor em Física

COMISSÃO EXAMINADORA:

Paulo Cesar Piquini, Dr.(Presidente/Orientador - UFSM)

Mônica Alonso Cotta, Dra. (UNICAMP)

Ricardo Wagner Nunes, Dr. (UFMG)

Solange Binotto Fagan, Dra. (UNIFRA)

Lúcio Strazzabosco Dorneles, Dr. (UFSM)

Santa Maria, 29 de Julho de 2011.

Aos meus pais, ao Moisés e ao Jonas, com carinho

Agradecimentos

Inicialmente gostaria de agradecer à **Universidade Federal de Santa Maria (UFSM)** e ao **Programa de Pós-Graduação em Física (PPGFIS)** desta mesma instituição pela oportunidade de realizar este trabalho. Gostaria de agradecer ao professor **Celso Arami Marques da Silva**, por sua maneira diferenciada de ensinar Física, pela sua amizade e principalmente pela orientação dos trabalhos que desenvolvi na iniciação científica e no mestrado. De uma forma especial, gostaria de agradecer ao professor **Paulo Cesar Piquini**, pela amizade, confiança, paciência, presença, ausência, elogios, críticas e sobretudo pela orientação neste trabalho e também pela dedicação com seriedade na minha formação como pesquisadora. Agradeço também:

Ao professor **Tomé Mauro Schmidt** da Universidade Federal de Uberlândia, pela "co-orientação" e dedicação à este trabalho;

Aos **professores do Departamento de Física da UFSM**, que nestes 10 anos de aprendizado, me ensinaram a base do conhecimento que sustenta minha formação profissional;

Ao professor **Sergio Garcia Magalhães** que hoje é professor da Universidade Federal Fluminense, pelas inesquecíveis aulas de Mecânica Estatística;

Ao professor e coordenador do PPGFIS, **Rogério José Baierle**;

Aos professores **Adalberto Fazzio** e **Antônio José Roque da Silva** da Universidade de São Paulo, pela receptividade no grupo de Simulação Aplicada a Materiais: Propriedades Atomísticas (SAMPA);

Ao professor **Alexandre Reily Rocha** da Universidade Federal do ABC pela disponibilidade em me ensinar a usar o código Smeagol;

Ao professor **Antonio Marcos Helgueira de Andrade**, pela revisão final da tese;

Aos meus colegas e ex-colegas do Laboratório de Estrutura Eletrônica dos Materiais (LEELMAT) da UFSM : **Solange, Silvete, Mário, Carmem, Cibeli, Marcelo, Leandro B, Jussane, Daniela, Leandro T, Vagner, Marcio, Vivian, Jeferson, Ernesto, Maurício, Jonas, Eduardo, Renata, Ivi, Rafael B, Caroline, Raisi,**

Mailing, Aline, Rafael S, Andressa, Mateus K, Mateus A e Leonardo, pela amizade, pelas discussões nos seminários do grupo e também pelo bom relacionamento mantido durante minha formação profissional. Faço aqui uma referência pontual aos amigos, **Mestre Ernesto, Mestre Vagner e Mestre Mata** por compartilharem comigo suas ideias, suas expectativas e por tornarem o ambiente de trabalho, mais precisamente os finais de tarde, mais divertidos.

À **Saionara**, secretária do PPGFIS, pela atenção e disponibilidade;

Aos **amigos**, pela confiança e pelo apoio;

Aos meus pais **Arildo e Lisamara** e ao meu irmão **Moisés**, a quem com palavras não conseguiria expressar todo meu amor;

Aos meus **familiares**, que sempre estiveram presentes em todos os momentos da minha vida;

Ao **Jonas**, meu noivo, por todo amor, carinho e compreensão oferecidos durante todos estes anos nos momentos de calmaria e também de turbulência, além dos incentivos constantes que possibilitaram o desenvolvimento e a concretização deste trabalho;

Ao **Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq** e à **Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES**, pelo apoio financeiro;

Ao **Centro Nacional de Processamento em Alto Desempenho - CENAPAD/SP**, pelo suporte computacional.

Se nós soubéssemos o que estamos fazendo,

não seria pesquisa, seria?

Albert Einstein

RESUMO

Tese de Doutorado

Programa de Pós-Graduação em Física

Universidade Federal de Santa Maria

ESTUDO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS DE NANOFIOS EM ARSENETO DE ÍNDIO E FOSFETO DE ÍNDIO

AUTORA: CLÁUDIA LANGE DOS SANTOS

ORIENTADOR: PAULO CESAR PIQUINI

Local e Data: Santa Maria, 29 de Julho de 2011.

Neste trabalho realizamos um estudo teórico, baseado na teoria do funcional da densidade, em nanofios de InAs e InP e em heteroestruturas de nanofios InAs/InP. Inicialmente estudamos a variação das propriedades estruturais, eletrônicas e mecânicas com o diâmetro em nanofios de InAs e InP, e as possíveis alterações nas propriedades eletrônicas destes sistemas sob a influência de uma tensão mecânica externa. Nossos resultados mostram que todas as propriedades analisadas são alteradas com o aumento do confinamento quântico. Além disso, a aplicação de uma tensão externa ao longo do eixo de crescimento dos fios leva a uma transição de *gap* direto para indireto nos nanofios de menores diâmetros.

A seguir, avaliamos os efeitos do confinamento quântico na massa efetiva dos portadores de carga em nanofios de InAs crescidos em diferentes direções cristalográficas. Encontramos que as massas efetivas dos elétrons e dos buracos aumentam com a redução do diâmetro, independentemente da direção de crescimento dos nanofios. Contudo, no intervalo de diâmetro estudado, a massa efetiva dos buracos nos nanofios é significativamente menor do que a massa efetiva dos buracos no cristal.

Do estudo da estabilidade e das propriedades eletrônicas de nanofios de InAs dopados substitucionalmente com cádmio e zinco observamos que, independentemente do diâmetro dessas nanoestruturas, as impurezas de Cd são mais estáveis quando estão no centro do nanofio, enquanto que as impurezas de Zn se distribuem quase que uniformemente ao longo do diâmetro do fio. Do ponto de vista eletrônico, observamos que estas impurezas introduzem níveis aceitadores rasos no *gap* de energia desses materiais possibitando um comportamento tipo-p desses nanofios.

Por fim, determinamos: (i) as propriedades estruturais, eletrônicas e mecânicas de heteroestruturas axiais e radiais de nanofios InAs/InP para um determinado diâmetro; e (ii) as propriedades estruturais e eletrônicas de heteroestruturas radiais InAs/InP como uma função do diâmetro e da composição. Em (i), nossos resultados mostram que as propriedades analisadas possuem valores intermediários entre aqueles dos nanofios de InAs e InP de mesmo diâmetro. Em particular, observamos que a presença de uma camada de InP sobre nanofios de InAs aumenta significativamente sua mobilidade eletrônica quando comparada com a de um nanofio de InAs puro. Além disso, na heteroestrutura radial, o alinhamento das bandas de condução e das bandas de valência favorece uma heteroestrutura do tipo I, enquanto que na heteroestrutura axial, uma transição de uma heteroestrutura do tipo I para uma heteroestrutura do tipo II poderá ocorrer neste intervalo de diâmetros. Em (ii), para as heteroestruturas com diâmetros similares, observamos que a variação de suas propriedades estruturais e eletrônicas com a composição possui desvios significativos do comportamento linear, sendo estes dependentes do diâmetro dessas nanoestruturas. O descasamento da banda de condução é aproximadamente nulo enquanto que o descasamento da banda de valência diminui independente do diâmetro e da composição da heteroestrutura.

Palavras-chave: nanofios; heteroestruturas de nanofios; confinamento quântico; tensões externas; dopagem.

ABSTRACT

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

FIRST PRINCIPLES STUDY OF INDIUM ARSENIDE AND INDIUM PHOSPHIDE NANOWIRES

AUTHOR: CLÁUDIA LANGE DOS SANTOS
ADVISER: PAULO CESAR PIQUINI
Place and Date: Santa Maria, July 29th 2011.

In this work we used the density functional theory to study InAs and InP nanowires and InAs/InP nanowire heterostructures. Initially we studied the structural, electronic and mechanical properties of InAs and InP nanowires as a function of the diameter and the influence of external mechanical stress on the electronic properties of these systems. Our results show that all analyzed properties change with increasing quantum confinement. Further, the application of an external stress along the nanowire axis reveals a direct to indirect band gap transition for compressive strain in very thin nanowires.

We have also studied the quantum confinement effects on the effective masses of charge carriers in InAs nanowires grown in different crystallographic directions. We found the electron and hole effective masses increase with decreasing diameter independently of the growth direction. However, in the range of the studied diameters, the hole effective mass is significantly smaller to the corresponding one at the bulk system.

From the study of the stability and electronic properties of the cadmium and zinc doped InAs nanowires, we show that the Cd impurity prefers to be at the core region, whereas Zn impurity is found to be equally distributed along the nanowire diameter. The analysis of the electronic properties of these systems show that these impurities introduce shallow acceptor levels in the band gap, enabling a p-type behavior of these nanowires.

Finally, we determined (i) the structural, electronic and mechanical properties of axially and radially modulated InAs/InP nanowire heterostructures for a specific diameter and (ii) the structural and electronic properties of radial InAs/InP nanowire heterostructures as a function of the diameter and composition. From (i), our calculations showed the analyzed properties have an intermediate value between those for the pure InAs and

InP nanowires with similar diameters. In particular, the presence of an InP shell covering the InAs nanowires enhances the InAs electron mobility, as compared to the uncapped InAs nanowires. In addition, for the radial heterostructure, the conduction and the valence band alignments favor a type-I heterojunction, while for the axial heterostructure a transition from a type-I to a type-II heterojunction could occur at this range of diameters. From (ii), we observed that for nanowire heterostrutures of similar diameters, the variation of their structural and electronic properties with the composition possesses significant deviations from the linear behavior, which are dependent of the nanostructure diameter. The conduction band offset is approximately zero and the valence band offset decrease regardless of diameter and composition of the heterostructure.

Keywords: nanowires; nanowire heterostructures; quantum confinement; external stress; doping.

Lista de Figuras

2.1 Diagrama esquemático do método vapor-líquido-sólido comumente utilizado para o crescimento de nanofios. (a) Nanopartículas são depositadas sobre um determinado substrato. (b) O sistema é aquecido até a temperatura de crescimento desejada e os precursores gasosos são introduzidos. (c) Quando ocorre a supersaturação do material de crescimento, uma nucleação ocorre na interface partícula-cristal. (d) Crescimento do nanofio abaixo da interface. 16

2.2 Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução de uma heteroestrutura axial de nanofios InAs/InP. (a) As áreas claras são InAs e as regiões mais escuras são os segmentos de InP. A região escura no centro possui uma espessura de 150 nm. (b) Interface abrupta entre os dois materiais (LARSSON *et al.*, 2006). 17

2.3 (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de uma heteroestrutura radial de nanofios Ge/Si mostrando a distribuição relativa de (b) Ge e (c) Si. A escala exibida em (a) é de 50 nm. Imagem adaptada da referência (LAUHON *et al.*, 2002). 18

2.4 Mapa da estrutura cristalina de nanofios de InP como uma função da temperatura de crescimento e da taxa V:III. Adaptada de (PAIMAN *et al.*, 2010). 20

2.5 Imagem de microscopia eletrônica de transmissão mostrando a dependência da estrutura cristalina com o diâmetro em nanofios de InAs. (a) Estrutura WZ, (b) estrutura WZ com algumas falhas de empilhamento, (c) estrutura mista WZ e ZB e (d) estrutura ZB (CAROFF *et al.*, 2009). 21

2.6 Espectro de fotoluminescência a temperatura ambiente de nanofios de InP para três tipos de amostras: A, B e C. A amostra A é livre de defeitos enquanto que as amostras B e C possuem, respectivamente, defeitos paralelos e perpendiculares ao eixo do nanofio. Adaptada de (WOO *et al.*, 2008). 23

2.7 Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de nanofios de InP com diferentes comprimentos. Em (a) um nanofio livre de defeitos e (b)-(c) nanofios com defeitos localizados próximos da partícula catalisadora (CORNET; MAZZETTI; LA PIERRE, 2007). A escala exibida nas imagens é de 200 nm. 23

2.8 Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de nanofios de InP dopados com Zn. Diâmetros de (a) 20 nm, (b) 50 nm e (c) 100 nm. A escala mostrada na figura é de 50 nm. Figura adaptada da referência (ALGRA *et al.*, 2008). 24

2.9 Mobilidade de efeito de campo em função do diâmetro em nanofios de InAs para duas temperaturas distintas. Adaptada de (FORD *et al.*, 2009). 27

2.10 (a) Condutância normalizada para FETs baseados em nanofios de InAs *versus* tempo a medida que diferentes substâncias químicas são introduzidas e removidas da câmera. No lado esquerdo (direito) as setas indicam a introdução (remoção) do vapor químico. (b) Parte superior: imagem de microscopia eletrônica de varredura do dispositivo FET estudado. A escala é de 1,2μm; parte inferior: esquema ilustrativo do dispositivo com móleculas adsorvidas na superfície. Adaptada de (DU *et al.*, 2009). 28

2.11 Espectro de fotoluminescência para um nanofio de InP antes (curva cinza) e depois (curva azul) da oxidação da superfície. Para comparação, o espectro PL normalizado de um *bulk* de InP dopado com Se foi adicionado na figura (curva preta). Adaptada de (VAN VUGT *et al.*, 2005). 29

2.12 Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de uma super-rede InAs/InP criada dentro de um nanofio de InAs mediante trocas convenientes dos precursores gasosos. As regiões mais claras são os segmentos de InP. A seta exibida na imagem indica a direção de crescimento. Figura adaptada da referência (FRÖBERG *et al.*, 2008). 33

3.1 Imagem representativa de como o cristal é dividido em duas regiões nos métodos AW. As esferas brancas representam a região ao redor do núcleo, muitas vezes chamadas, por questões históricas, de esferas *muffin-tins*. As regiões rosas ao redor das esferas representam o interstício ou região intersticial. 54

3.2 Esquema comparativo entre uma função de onda com todos os elétrons (linha tracejada) e a pseudofunção de onda (linha sólida) e entre o potencial real (linha tracejada) e o pseudopotencial (linha sólida) (ROSSATO, 2009). 55

3.3 Imagem representativa da função de onda total de valência Ψ em termos de suas três componentes. De cima para baixo temos na sequência os termos: Ψ, $\tilde{\Psi}$, $\sum_a \tilde{\Psi}^1$ e $\sum_a \Psi^1$. O retângulo central indica a região do caroço que é limitada pelo raio de corte r_c das esferas centradas nos sítios atômicos. 59

4.1 Estrutura *zinc blende* dos cristais de InAs e InP. Nesta estrutura cristalina, uma espécie atômica encontra-se em $(0, 0, 0)$ (esferas brancas) enquanto que a outra está localizada em $(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4})$ (esferas verdes), onde a é o parâmetro de rede do cristal. As linhas tracejadas representam a célula convencional dos cristais. A distância de ligação In-As é de 2,62 Å enquanto que a distância In-P é de 2,54 Å. 69

4.2 Estruturas de bandas para os cristais de (a) InAs e (b) InP. 70

4.3 Densidade de estados projetada sobre os átomos de In e P do cristal de InP. 71

4.4 Vista ao longo da direção [111] de parte da estrutura cristalina *zinc blende*. As linhas tracejadas definem a morfologia dos nanofios enquanto que a seta horizontal ilustra como o diâmetro dos fios, representado pela letra D, foi definido. 75

4.5 Seção transversal dos nanofios estudados. As esferas brancas representam os átomos de In, as vermelhas os de P(As) e as esferas menores os átomos de "H". 77

4.6 Figura ilustrativa da periodicidade artificial que foi utilizada para a simulação dos nanofios. A distância entre os fios em células vizinhas é de 8 Å de modo a garantir que nenhuma interação ocorra entre eles. 78

4.7 Variação do módulo de Young em função do diâmetro. As bolinhas pretas são os resultados obtidos de nossos cálculos. A curva vermelha é um ajuste que propomos descrever, de modo satisfatório, sua variação com a dimensionalidade. 80

4.8 Coeficiente de Poisson *versus* diâmetro. A linha horizontal tracejada demarca um valor médio de ν_0 dos materiais *bulk* já que os valores são bem próximos, como pode ser visto na tabela 4.3. 82

4.9 Estruturas de bandas para nanofios de InAs. (a) $D = 0{,}495$ nm, (b) $D = 0{,}982$ nm, (c) $D = 1{,}474$ nm, e (d) $D = 1{,}975$ nm. A linha pontilhada representa a energia de Fermi. 83

4.10 Estruturas de bandas para nanofios de InP. (a) $D = 0{,}483$ nm, (b) $D = 0{,}955$ nm, (c) $D = 1{,}435$ nm, e (d) $D = 1{,}916$ nm. A linha pontilhada representa a energia de Fermi. 84

4.11 Densidade de estados projetadas para o nanofio de InAs com $D = 1{,}474$ nm. A imagem menor no centro consiste em um ampliação da PDOS nas proximidades do VBM e CBM. 84

4.12 Variação do *gap* de energia com o diâmetro dos nanofios de (a) InAs e (b) InP. A curva sólida representa o ajuste deste trabalho enquanto que a curva tracejada, o ajuste de Wang (WANG *et al.*, 2008) e Yu (YU *et al.*, 2003) em (a) e (b), respectivamente. . . . 86

4.13 Potencial eletrostático ao longo de uma direção perpendicular ao eixo de crescimento do nanofio de InAs com $D \approx 1$ nm. 88

4.14 *Gap* de energia em função da deformação axial para os nanofios de InAs. A legenda da figura indica o diâmetro dos nanofios cuja notação foi utilizada na figura 4.5. 90

4.15 *Gap* de energia em função da deformação axial para os nanofios de InP. A legenda da figura indica o diâmetro dos nanofios cuja notação foi utilizada na figura 4.5. 91

4.16 Estruturas de bandas dos nanofios de InAs deformados de -4 a 4% do parâmetro de rede de equilíbrio. As imagens em (a), (b), (c) e (d) correspondem aos fios com $D = 0{,}495$ nm, $D = 0{,}982$ nm, $D = 1{,}474$ nm, e $D = 1{,}975$ nm, respectivamente. 93

4.17 Estruturas de bandas dos nanofios de InP deformados de -4 a 4% do parâmetro de rede de equilíbrio. As imagens em (a), (b), (c) e (d) correspondem aos fios com $D = 0{,}483$ nm, (b) $D = 0{,}955$ nm, (c) $D = 1{,}435$ nm, e (d) $D = 1{,}916$ nm, respectivamente. . . . 94

4.18 Densidade de carga no ponto Γ associada aos níveis (a) VBM e (b) VBM-1 do nanofio de InAs com $D \approx 0{,}5$ nm comprimido em 4% do seu parâmetro de rede de equilíbrio. As isosuperfícies exibidas na figura correspondem a 30% dos seus respectivos valores máximos. 95

5.1 Geometria otimizada dos nanofios de InAs alinhados ao longo das direções (a) [111] da estrutura blenda de zinco (ZB); (b) [0001] (WZ1) e, (c) $[11\bar{2}0]$ (WZ2) da estrutura wurtzita. As esferas brancas representam os átomos de In, as vermelhas os átomos de As e as esferas menores os átomos de "H". 100

5.2 Estruturas de bandas dos nanofios de InAs ZB com diâmetros (a) 1,32 nm (b) 1,82 nm e (c) 2,32 nm; WZ1 com diâmetros (d) 0,83 nm (e) 1,62 nm e (f) 2,46 nm e WZ2 com diâmetros (g) 1,54 nm (h) 2,33 nm e (i) 3,12 nm. 102

5.3 Diferença entre os níveis VBM e VBM-1 como uma função do diâmetro dos nanofios de InAs para as direções [111] da estrutura blenda de zinco, [0001] e $[11\bar{2}0]$ da estrutura wurtzita. 103

5.4 Massa efetiva dos (a) elétrons e dos (b) buracos para as três estruturas cristalinas dos nanofios de InAs em função do diâmetro. As linhas horizontais tracejadas na figura representam as massas efetivas experimentais do sistema na forma *bulk*. 104

5.5 Variação da mobilidade dos buracos (curvas em vermelho) e dos elétrons (curvas em azul) em função do diâmetro para as três fases cristalinas dos nanofios de InAs. A linha horizontal tracejada ilustrada na figura representa a mobilidade dos portadores de carga na fase *bulk*. 106

6.1 Seção transversal do nanofio de InAs mostrando, de forma esquemática, os seis sítios não equivalentes do cátion. As esferas em vermelho representam os átomos de As, em branco os átomos de In e em cinza os átomos de "H". 109

6.2 Geometria otimizada do nanofio de InAs dopado com Cd para os seis sítios atômicos não equivalentes do cátion. As esferas em vermelho representam os átomos de As, em branco os átomos de In, em azul o átomo de Cd e em cinza os átomos de "H". Os valores entre parênteses representam as distâncias de ligação no nanofio puro. As distâncias de ligação indicadas nas figuras estão em Å. 110

6.3 Geometria otimizada do nanofio de InAs dopado com Zn para os seis sítios atômicos não equivalentes do cátion. As esferas em vermelho representam os átomos de As, em branco os átomos de In, em azul claro o átomo de Zn e em cinza os átomos de "H". Os valores entre parênteses representam as distâncias de ligação no nanofio puro. As distâncias de ligação indicadas nas figuras estão em Å. 111

6.4 Energia total para as seis posições não equivalentes das impurezas de (a) Cd e (b) Zn. As curvas vermelhas e pretas representam, respectivamente, as configurações de geometria não relaxada e relaxada. 113

6.5 Seção transversal do nanofio de InAs mostrando, de forma esquemática, cincos sítios não equivalentes do cátion que foram estudados. As esferas em vermelho representam os átomos de As, em branco os átomos de In e em cinza os átomos de "H" 116

6.6 Energia total para cinco das dez posições não equivalentes das impurezas de (a) Cd e (b) Zn. As curvas vermelhas e pretas representam, respectivamente, as configurações de geometria não relaxada e relaxada. 117

6.7 (a) Densidade de estados projetada para o nanofio de InAs sem a presença de impurezas. (b) Densidade de estados projetada para o nanofio de InAs dopado com Cd na posição central do fio (posição 1 da figura 6.1). (c) Densidade de estados projetada para o nanofio de InAs dopado com Zn na posição central do fio (posição 1 da figura 6.1) . . . 119

6.8 Densidade de carga associada aos níveis (a) mono e (b) bidegenerados introduzidos pela impureza de Cd na posição central do nanofio de InAs. Os valores das isosuperfícies foram tomados como 30% dos seus respectivos valores máximos. 120
6.9 Vista lateral da densidade de carga associadas aos níveis (a) mono e (b) bidegenerados introduzidos pela impureza de Cd no nanofios de InAs. Os valores das isosuperfícies foram tomados como 30% dos seus respectivos valores máximos. 121
6.10 Autovalores associados aos níveis das impurezas de (a) Cd e (b) Zn na posição central do nanofio de InAs. Para comparação em (c) são mostrados os níveis de impurezas de Zn em nanofios de InP determinados por Alemany e colaboradores (ALEMANY *et al.*, 2007). 122

7.1 (a) Seção transversal da NWH radial e (b) uma vista lateral da NWH axial. As esferas brancas representam os átomos de In, as verdes os átomos de P, as vermelhas os átomos de As e as esferas acinzentadas, os átomos de "H". 127
7.2 (a) Conexão paralela de fibras inseridas em uma matriz. (b) Conexão em série de fibras inseridas em uma matriz. Figura adaptada de (ROESLER; HARDERS; BAEKER, 2007). 129
7.3 Estruturas de bandas da (a) NWH radial InAs/InP, (b) do nanofio de InAs com o mesmo número de camadas atômicas concêntricas da região do caroço da NWH e (c) do nanofio de InAs com o mesmo diâmetro da NWH 131
7.4 Tipos de alinhamentos entre as bandas de condução e valência. (a) Alinhamento tipo I ou *straddling* , (b) alinhamento tipo II ou *staggered* e (c) alinhamento tipo III ou *broken-gap*. 132
7.5 Densidade de carga associada ao (a) VBM e ao (b) CBM da heteroestrutura radial. As isosuperfícies exibidas correspondem à 20% de seus respectivos valores máximos. 133
7.6 Densidade de carga associada ao (a) VBM e ao (b) CBM da heteroestrutura axial. As isosuperfícies exibidas correspondem à 30% de seus respectivos valores máximos. 133
7.7 (a) Densidade de estados projetada para a NWH radial. (b) Densidade de estados projetada para a NWH axial. 134
7.8 Seção transversal das NWHs radiais de nanofios InAs/InP. As esferas brancas representam os átomos de In, as verdes os átomos de P, as vermelhas os átomos de As e as esferas acinzentadas, os átomos de "H". Nos eixos, D é o diâmetro e x, é a proporção caroço de InAs/camada de InP (composição). 136

7.9 Parâmetro de rede das NHWs em função da composição para os três diâmetros estudados. N_c é o número de átomos na região do caroço e N_s é o número de átomos na camada de InP. As curvas sólidas representam um ajuste quadrático dos valores obtidos. 137

7.10 Estruturas de bandas (a) para o nanofio de InP (b) para a NWH1 e (c) para o nanofio de InAs. Todas as nanoestruturas possuem diâmetros de ≈ 1,0 nm. 139

7.11 Estruturas de bandas (a) para o nanofio de InP, (b) para a NWH2, (c) para a NWH3 e (d) para o nanofio de InAs. Todas as nanoestruturas possuem diâmetros de ≈ 1,5 nm. . 140

7.12 Estruturas de bandas (a) para o nanofio de InP, (b) para a NWH4, (c) para a NWH5, (d) para a NWH6 e (e) para o nanofio de InAs. Todas as nanoestruturas possuem diâmetros de ≈ 2,0 nm. 140

7.13 Variação do *gap* de energia com a composição x para as NHWs com diâmetros de 1,0, 1,5 e 2,0 nm. As curva sólidas representam um ajuste quadrático dos valores obtidos. . 141

7.14 Variação das massas efetivas dos elétrons (parte superior) e dos buracos (parte inferior) com a composição x para as NHWs. 143

7.15 Densidade de carga associada ao (a) VBM e ao (b) CBM da NWH1. A isosuperfície exibida corresponde a 30% do valor máximo correspondente ao respectivo nível. 143

7.16 Densidade de carga associada ao (a) VBM e ao (b) CBM da NWH2. A isosuperfície exibida corresponde a 30% do valor máximo correspondente ao respectivo nível. 144

7.17 Densidade de carga associada ao (a) VBM e ao (b) CBM da NWH4. A isosuperfície exibida corresponde a 30% do valor máximo correspondente ao respectivo nível. 144

7.18 Estrutura de bandas da NWH4 exibindo alguns dos estados eletrônicos próximos do *gap* de energia cujas densidades de estados projetadas foram analisadas para determinação do *band offset* efetivo. 145

Lista de Tabelas

4.1 Valores obtidos para a_0 e B_0. Os valores experimentais entre parênteses foram retirados da referência (MADELUNG; SCHULZ; WEISS, 1982). 69

4.2 Valores obtidos para as massas efetivas dos portadores de carga. As massas efetivas estão em unidades de m_0. Os valores experimentais entre parênteses foram retirados da referência (VURGAFTMAN; MEYER; RAM-MOHAN, 2001). 72

4.3 Módulo de Young e coeficiente de Poisson calculados para os *bulks* de InAs e InP nas direções [001] e [111]. Os valores experimentais mostrados entre parênteses foram retirados das referências (ADACHI, 1992; ELLAWAY; FAUX, 2002; MADELUNG; SCHULZ; WEISS, 1982) 74

4.4 Dados estruturais dos nanofios estudados no presente trabalho. O diâmetro dos nanofios foi definido como a maior distância entre os átomos de faces opostas, sem levar em consideração a camada de saturação. Os valores tabelados referem-se às estruturas já otimizadas. 76

4.5 Valores obtidos para o parâmetro de rede de equilíbrio dos nanofios estudados. 79

4.6 Variação das massas efetivas de elétrons e buracos nos nanofios estudados. Os valores tabelados estão em unidade de m_0. 87

4.7 Dependência da função trabalho com o diâmetro para os nanofios de InAs e InP. . . . 88

4.8 Potenciais de deformação para o VBM, CBM e *gap* para diferentes diâmetros em nanofios de InAs e InP. Os potenciais de deformação são dados em eV. 90

4.9 Decomposição da densidade de carga, no ponto Γ e no ponto L, para os níveis próximos do *gap* de energia no nanofio de InAs deformado de -4% do parâmetro de rede de equilíbrio. O nível VBM-1 é o nível logo abaixo do VBM. 95

4.10 Decomposição da densidade de carga para os níveis próximos do *gap* de energia nos nanofios de InAs em função do diâmetro. Estes valores são tomados no ponto Γ e referem-se aos nanofios não deformados. 96

5.1 Dados estruturais dos nanofios de InAs crescidos em diferentes direções cristalinas. Os valores dos diâmetros referem-se as estruturas já otimizadas. 100

6.1 Estabilidades relativas para as impurezas de Cd e Zn localizadas nas posições 1 e 6 exibidas esquematicamente na figura 6.1. Os valores de energia são dados em eV. . . . 115

7.1 Módulo de Young para os nanofios de InAs e InP isolados e para a NWHs axiais e radiais InAs/InP. Os valores entre parênteses foram obtidos pela teoria elástica do contínuo. . . 128

7.2 Dados estruturais das NWHs radiais InAs/InP estudadas. N é o número total de átomos na célula unitária. N_c e N_s corresponde, respectivamente, ao número de átomos na região do caroço (InAs) e da camada (InP). O número de "hidrogênios" presentes em cada nanoestrutura encontra-se na última coluna da tabela. 136

7.3 *Band Offset* operacional de valência (ΔE_v) para algumas NWHs radiais InAs/InP estudadas. N_c e N_s corresponde, respectivamente, ao número de átomos na região do caroço (InAs) e da camada (InP). 146

Sumário

1 Um pequeno grande mundo: breve introdução **9**

2 Nanofios semicondutores: arseneto de índio e fosfeto de índio **15**

3 Fundamentos teóricos **35**

3.1 Introdução ao problema de muitos corpos 35

3.2 Aproximação de Born-Oppenheimer 37

3.2.1 Tratamento do problema eletrônico 38

3.2.1.1 Teoria do funcional da densidade 40

3.2.1.1.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn 40

3.2.1.1.2 Equações de Kohn-Sham 42

3.2.1.1.3 Aproximações para o potencial de troca e correlação 45

3.2.1.1.4 Resolução das equações de Kohn-Sham 49

3.2.2 Tratamento do problema nuclear 63

3.2.2.1 Otimização estrutural 64

3.2.2.1.1 Forças sobre os núcleos 64

4 Propriedades estruturais, eletrônicas e mecânicas de nanofios de InAs e InP **67**

4.1 Estudo dos cristais de InAs e InP 67

4.2 Nanofios de InAs e InP: redução da dimensionalidade 74

4.2.1 Propriedades estruturais 77

4.2.2 Propriedades mecânicas 79

4.2.3 Propriedades eletrônicas 83

4.3 Nanofios de InAs e InP: efeitos de uma tensão mecânica externa . . 89

5 Comportamento da massa efetiva em nanofios de InAs orientados em diferentes direções cristalográficas 99

6 Estabilidade e propriedades eletrônicas de nanofios de InAs dopados com Cd e Zn 107

6.1 Estabilidade 108

6.2 Propriedades eletrônicas 118

7 Propriedades estruturais, eletrônicas e mecânicas de heteroestruturas de nanofios InAs/InP 125

7.1 Heteroestruturas axiais e radiais de nanofios InAs/InP 126

7.1.1 Propriedades estruturais 126

7.1.2 Propriedades mecânicas 128

7.1.3 Propriedades eletrônicas 130

7.2 Dependência das propriedades estruturais e eletrônicas de heteroestruturas radiais com o diâmetro e com a composição 135

7.2.1 Propriedades estruturais 135

7.2.2 Propriedades eletrônicas 139

8 Conclusões 147

A Demonstração dos teoremas de Hohenberg e Kohn 151

B Aproximação da massa efetiva 153

C Artigos relacionados à presente Tese 157

Capítulo 1

Um pequeno grande mundo: breve introdução

Considerada por grande parte dos cientistas como a futura revolução tecnológica, a nanotecnologia tem ocupado um lugar de destaque nas pesquisas científicas das duas últimas décadas. A descoberta constante de sistemas com propriedades altamente promissoras, do ponto de vista tecnológico, tem feito com que os investimentos financeiros nesta área cresçam a cada ano e estima-se que até o ano de 2015, o mercado mundial associado a pesquisas envolvendo nanomateriais será de aproximadamente 1 trilhão de dólares[1].

Grande parte do interesse em estudar sistemas com dimensões nanométricas[2] está relacionado ao fato de que novas propriedades físicas e químicas, ausentes para o mesmo material quando de tamanho microscópico ou macroscópico, podem ser observadas nessa escala. Um material metálico pode tornar-se isolante quando seu tamanho for da ordem de alguns nanômetros. Um sistema quimicamente inerte, como o ouro por exemplo, pode se tornar bastante reativo na forma de nanopartículas. As características magnéticas muito bem estabelecidas para alguns materiais em sua forma *bulk*, podem deixar de existir quando estes são preparados em escala nanométrica (MELO; PIMENTA, 2004). Tais mudanças de comportamento devem-se basicamente a dois fatores: (i) efeitos de superfície; e (ii) efeitos de confinamento quântico. Os efeitos de superfície surgem porque

[1]Disponível no *site*: http://www.desenvolvimento.gov.br/sitio/interna/interna.php?area=3&menu=2468. Acesso em 10 de fevereiro de 2011.

[2]1 nanômetro (nm) = 1 bilionésimo de metro (0,000000001 = 10^9 m). O prefixo "nano" vem do grego antigo e significa anão. Para termos de comparação, um átomo mede cerca de 0,2 nanômetros, enquanto que o diâmetro de um fio de cabelo humano mede cerca de 30.000 nanômetros.

os átomos que se encontram na superfície de um material estão sujeitos a um ambiente químico diferente daquele experimentado pelos átomos que se encontram no interior do material. Em sistemas cristalinos, a proporção de átomos superficiais é desprezível e os efeitos de superfície têm pouca influência nas propriedades do material como um todo. Entretanto, a razão superfície/volume de um sistema na escala nanométrica é consideravelmente alta[3], o que significa que os efeitos de superfície não podem ser ignorados. Os efeitos quânticos, por outro lado, ocorrem quando o comprimento de onda de um elétron em um material é da mesma ordem de grandeza da dimensão desse material. Isto limita o movimento desse elétron no material tornando-o quantizado naquela dimensão confinada. Nesse sentido, enquanto a nanociência busca entender os novos fenômenos que são observados na nanoescala, a nanotecnologia busca se aproveitar destas novas propriedades para desenvolver produtos e dispositivos para diferentes tipos de aplicações tecnológicas.

O físico brasileiro e professor emérito da Universidade Estadual de Campinas, Cylon Gonçalves da Silva, tem definido a nanotecnologia como um "*belo e tentador cardápio de opções: da pesquisa à inovação; da nanoeletrônica à engenharia biomédica; da agricultura à indústria aeronáutica*" (DA SILVA, 2003). De fato, inúmeras aplicações são possíveis: desenvolvimento de novos materiais com propriedades inéditas; melhoramento nas propriedades de materiais para indústria automobilística e aeronáutica; avanços significativos na medicina e farmacologia; aperfeiçoamento dos métodos utilizados na indústria química e petroquímica; aumento da capacidade de armazenamento e processamento de dados; maior eficiência no uso da energia; progressos na área ambiental; entre outras.

De um modo geral, a palestra **"Existe muito espaço lá embaixo"**, ministrada pelo físico americano Richard Philips Feynman, em 29 de dezembro de 1959 no Instituto Tecnológico da Califórnia, tem sido considerada o marco inicial da nanociência e nanotecnologia[4]. Nesta palestra, Feynman, que veio a receber o prêmio Nobel de Física em 1965, por suas contribuições ao avanço da teoria quântica, propôs que a matéria poderia ser manipulada em escala atômica sem que nenhuma lei da natureza fosse violada.

[3]Só para se ter uma ideia, em um cubo formado por 1.000 átomos, ou seja, contendo 10 átomos dispostos ao longo de cada um dos lados, 600 deles estão na superfície do material, isto é, 60% dos átomos.

[4]A nanotecnologia vem sendo praticada há séculos pelo homem, porém de forma indireta. As cores dos vitrais das igrejas medievais, por exemplo, são resultado da diferenciada forma de absorção da luz por nanopartículas de ouro de tamanhos distintos. Contudo, do ponto de vista científico, o marco da nanotecnologia é atribuído ao célebre discurso de Richard Feynman: "*There's plenty of room at the bottom*".

Segundo ele, os átomos poderiam ser movimentados individualmente e arranjados de tal forma que novas estruturas com propriedades específicas poderiam ser criadas. Como ilustração, Feynman desafiou a comunidade científica da época a escrever os 24 volumes da enciclopédia britânica na cabeça de um alfinete. Em suas palavras[5]:

> *... The head of a pin is a sixteenth of an inch across. If you magnify it by 25.000 diameters, the area of the head of the pin is then equal to the area of all the pages of the Encyclopaedia Brittanica. Therefore, all it is necessary to do is to reduce in size all the writing in the Encyclopaedia by 25.000 times. Is that possible? The resolving power of the eye is about 1/120 of an inch—that is roughly the diameter of one of the little dots on the fine half-tone reproductions in the Encyclopaedia. This, when you demagnify it by 25.000 times, is still 80 angstroms in diameter—32 atoms across, in an ordinary metal. In other words, one of those dots still would contain in its area 1.000 atoms. So, each dot can easily be adjusted in size as required by the photoengraving, and there is no question that there is enough room on the head of a pin to put all of the Encyclopedia Brittanica...*

As ideias de Feynman foram introduzidas sem que a palavra nanotecnologia tenha sido mencionada. O termo **nanotecnologia** foi introduzido somente em 1974 por Norio Taniguchi, da Universidade de Ciência de Tóquio, em seus estudos com sistemas que possuiam alguma dimensão nanométrica (TANIGUCHI, 1974). Contudo, somente na década de 80 é que Eric Drexler[6], primeiro doutor em nanotecnologia pelo Instituto de Tecnologia de Massachusetts (MIT), desenvolveu com maiores detalhes e popularizou os conceitos envolvidos na nanoescala (DREXLER, 1986). Foi nesta época também que avanços experimentais significativos envolvendo nanomateriais tornaram-se possíveis com o desenvolvimento do microscópio de varredura por sonda (SPM - *Scanning Probe Microscopy*), que através de uma ponta extremamente fina, varre a superfície dos materiais em escala atômica permitindo assim obter informações acerca de sua topologia e de suas propriedades físicas.

Diante do progresso nas técnicas de síntese e caracterização de nanoestruturas, em setembro de 1985, Kroto e colaboradores, utilizando técnicas de vaporização por laser em discos de grafite, marcaram o início de uma nova era científica e tecnológica (KROTO *et al.*, 1985). Eles propuseram que átomos de carbono, sob determinadas con-

[5]Disponível no site: http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html. Acesso em 02 de outubro de 2010.

[6]Considerado por muitos como o pai da nanotecnologia, suas especulações próximas da ficção científica não são bem aceitas por parte dos cientistas mais conservadores.

dições, organizavam-se em nanoestruturas aproximadamente esféricas. Estas estruturas, que passaram a ser chamadas de fulerenos, são formadas por dezenas de átomos de carbono que arranjam-se em hexágonos e pentágonos fazendo ligações híbridas do tipo $sp^{2+\alpha}$. Seu representante mais conhecido, e também o mais estável, é o C_{60}, composto de 60 átomos de carbono dispostos em 12 pentágonos e 20 hexágonos. A observação dessas novas estruturas rendeu o prêmio Nobel de Química de 1996 a seus descobridores.

A tentativa de otimizar a técnica para a obtenção de fulerenos fez com que uma nova estrutura de carbono fosse descoberta. Em 1991, Sumio Iijima[7], através de imagens de microscopia eletrônica, observou estruturas tubulares concêntricas formadas de carbono (IIJIMA, 1991). Essas estruturas, pelo seu formato e por possuírem diâmetro da ordem de alguns nanômetros, foram chamados de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs - do inglês: *Multi-Walled Carbon Nanotube*). Dois anos depois, Iijima em seu grupo na *NEC Corporation* (IIJIMA; ICHIHASHI, 1993) e Bethune e colaboradores na IBM-Almaden (BETHUNE *et al.*, 1993) observaram nanotubos de camada simples ou SWCNTs (*Single-Walled Carbon Nanotubes*).

As notáveis e promissoras propriedades exibidas pelos fulerenos e especialmente pelos nanotubos de carbono fizeram com que se iniciasse uma verdadeira corrida na busca por novos sistemas com propriedades tão interessantes quanto às exibidas por eles. Grafeno, nanotubos de compostos binários e ternários, nanopartículas, nanofibras, nanobastões, nanofios e nanofitas são exemplos de algumas nanoestruturas já sintetizadas, e que têm mostrado um alto potencial para aplicações tecnológicas nas mais diversas áreas do conhecimento.

Embora avanços significativos tenham ocorrido em diferentes áreas de pesquisa, é na eletrônica que parece haver uma maior empolgação quando se pensa em nano-objetos. A possibilidade de manter viva a Lei de Moore, que prevê que o número de componentes eletrônicos que podem ser colocados em um circuito integrado dobra a cada dezoito meses, é o principal motivo que tem levado milhares de profissionais a direcionar suas pesquisas para esta área em particular. Desde que o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos com maior poder de processamento, mais baratos e menores está chegando no limite[8], considerando a atual tecnologia de processamento de semicondutores, o desenvolvimento de uma

[7] A grande maioria dos trabalhos publicados na literatura atribui a Sumio Iijima a descoberta dos nanotubos de carbono, mas existem controvérsias sobre quem de fato descobriu os nanotubos de carbono.

[8] Ainda não se tem nenhuma certeza de quando a atual tecnologia baseada no Si chegará ao seu limite. Entretanto, uma previsão feita pela extrapolação da lei de Moore, marca como limite o ano de 2018.

tecnologia nova baseada em sistemas nanoestruturados seria a solução óbvia para superar esta possível estagnação. Nesse contexto, a atenção dos pesquisadores da área voltou-se à estruturas unidimensionais, ao invés de estruturas moleculares, porque experimentalmente é mais fácil manipular e integrar elementos unidimensionais do que sistemas moleculares. Embora nanotubos de carbono já tenham sido utilizados com sucesso na construção de protótipos de transistores de efeito de campo (RINKIO *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 2010), outros sistemas unidimensionais, como nanofios semicondutores, também vêm recebendo atenção na área de dispositivos eletrônicos (COLINGE *et al.*, 2010; KIM *et al.*, 2010; THELANDER *et al.*, 2008). Estas nanoestruturas apresentam uma importante vantagem sobre os nanotubos de carbono. No caso dos nanotubos de carbono, não é possível controlar a produção de tubos exclusivamente metálicos ou semicondutores. Assim, é necessário fazer todo um trabalho de purificação e separação para encontrar um tubo com as características desejadas. Já para os nanofios, o caráter metálico ou semicondutor depende basicamente do tipo de material usado para produzir o fio. Além disso, algumas propriedades dos nanofios podem ser alteradas simplesmente ajustando alguns parâmetros durante seu processo de síntese (CAROFF *et al.*, 2009; CHUANG *et al.*, 2008; PAIMAN *et al.*, 2009, 2010; SCHMIDT; SENZ; GÖSELE, 2005).

Dentro dessa classe de nanoestruturas, nanofios de arseneto de índio (InAs) e fosfeto de índio (InP) têm demonstrado um alto potencial para aplicações na nanoeletrônica (DUAN *et al.*, 2001; MINOT *et al.*, 2007; TAKAHASHI *et al.*, 2010 THELANDER *et al.*, 2008). Entretanto, para construir dispositivos tecnológicos baseados nesses sistemas, é fundamental conhecer o comportamento de algumas de suas propriedades com a redução de suas dimensões. Neste sentido, nosso trabalho consiste no estudo teórico, via cálculos de primeiros princípios[9], de nanofios de InAs e InP e heteroestruturas de nanofios InAs/InP. Inicialmente determinamos o comportamento das propriedades mecânicas, estruturais e eletrônicas dos nanofios de InAs e InP à medida que o confinamento quântico aumenta, e as possíveis alterações nas propriedades eletrônicas desses sistemas quando estão sob ação de alguma tensão mecânica. A seguir, estudamos a variação da mobilidade dos portadores de carga com o diâmetro em nanofios de InAs orientados em diferentes direções cristalográficas. Avaliamos também a estabilidade e as propriedades eletrônicas de nanofios de InAs dopados substitucionalmente com átomos de Cd e Zn. Por último,

[9]Cálculos que não utilizam parâmetros experimentais. Maiores detalhes no capítulo 3.

estudamos as propriedades estruturais, eletrônicas e mecânicas de heteroestruturas axiais e longitudinais de nanofios InAs/InP.

No próximo capítulo, alguns dos trabalhos que já foram desenvolvidos em nanofios de InAs e InP e heteroestruturas de nanofios InAs/InP serão apresentados. É importante ressaltar que existe um número muito grande de trabalhos envolvendo estes nanomateriais e, portanto, somente uma breve discussão dos principais resultados será apresentada. A ideia é situar nosso trabalho com o que se tem na literatura, de tal forma que fique claro em quais aspectos nosso trabalho poderá contribuir para o desenvolvimento científico e tecnológico.

No capítulo 3 será apresentada a metodologia que foi utilizada para desenvolvimento deste trabalho. Os resultados serão apresentados nos capítulos 4, 5, 6 e 7. As conclusões deste trabalho serão abordadas no capítulo 8.

Capítulo 2

Nanofios semicondutores: arseneto de índio e fosfeto de índio

Nanofios semicondutores (SCNWs - *Semiconductors Nanowires*)[1] estão entre as nanoestruturas unidimensionais mais estudadas na última década (YANG; YAN; FARDY, 2010). Uma simples busca na base de dados *Web of Science*[2] por publicações envolvendo estes nanomateriais mostra a evidência do tema nos últimos anos. Mecanismos de síntese que permitem o controle em escala atômica de suas propriedades estruturais e a expectativa de que seja mais fácil incorporá-los em circuitos integrados são os principais fatores que têm motivado o grande número de trabalhos nestes sistemas. Vários dispositivos e componentes ativos baseados em nanofios semicondutores têm sido fabricados: células solares (CHEN *et al.*, 2010; PLANK *et al.*, 2009), lasers (HUA *et al.*, 2008; ZIMMLER *et al.*, 2008), diodos emissores de luz (LEDs - *Light Emitting Diode*)(CHEN *et al.*, 2010; PARK *et al.*, 2008), fotodetectores (BAE *et al.*, 2010; VAN KOUWEN *et al.*, 2010), sensores (DU *et al.*, 2009; ZHENG; GAO; LIEBER, 2010), transistores de efeito de campo (FETs - *Field Effect Transistors*) (KHAYER; LAKE, 2009; VALLETT *et al.*, 2010), dispositivos nanoeletromecânicos (ANDZANE *et al.*, 2009; FENG *et al.*, 2010), entre outros.

O mecanismo de crescimento mais utilizado para a síntese dessas nanoestruturas é o método vapor-líquido-sólido ou simplesmente VLS. Este método foi descrito por

[1]Nanofios semicondutores são estruturas que possuem duas dimensões na escala nanométrica e a terceira dimensão da ordem de alguns micrômetros.

[2]http://apps.isiknowledge.com/. Acesso em 16 de janeiro de 2011 utilizando as palavras "*semiconductors nanowires*" como parâmetro de busca.

Wagner e Ellis na década de 60 para explicar o crescimento epitaxial de microfios de silício (WAGNER; ELLIS, 1964). Nesta técnica[3], conforme ilustrado esquematicamente na figura 2.1, nanopartículas metálicas, geralmente de ouro, depositadas sobre um determinado substrato sobre o qual os materiais precursores[4] são evaporados, atuam como sítios de nucleação para o crescimento de nanoestruturas.

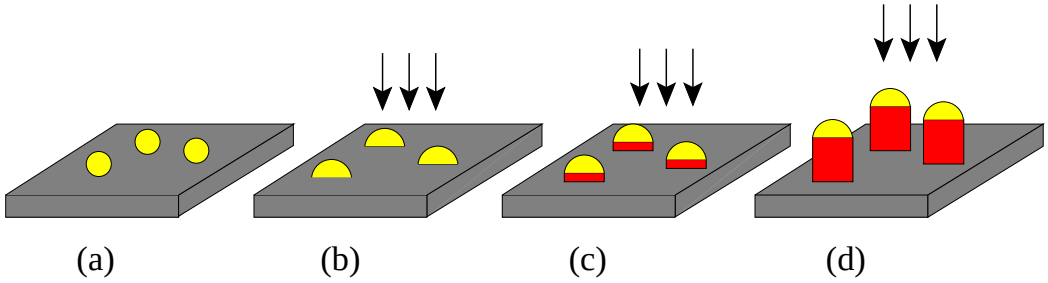

Figura 2.1: Diagrama esquemático do método vapor-líquido-sólido comumente utilizado para o crescimento de nanofios. (a) Nanopartículas são depositadas sobre um determinado substrato. (b) O sistema é aquecido até a temperatura de crescimento desejada e os precursores gasosos são introduzidos. (c) Quando ocorre a supersaturação do material de crescimento, uma nucleação ocorre na interface partícula-cristal. (d) Crescimento do nanofio abaixo da interface.

Inicialmente, as partículas catalisadoras são depositadas sobre um determinado substrato, como ilustrado na figura 2.1 (a) e, a seguir, este substrato é levado à uma câmara de crescimento, onde é aquecido e submetido ao fluxo dos vapores precursores. Os materiais evaporados são absorvidos preferencialmente pela nanopartícula formando uma liga eutética[5] metal-semicondutor, como mostrado na figura 2.1 (b); a absorção contínua do material produz uma supersaturação da liga fazendo com que ocorra a deposição

[3]As técnicas de produção e manipulação de nanoestruturas são divididas em duas abordagens: a de baixo para cima (*bottom-up*) e a de cima para baixo (*top-down*). Nos crescimentos do tipo *top-down*, o ponto de partida é um pedaço grande de material que tem suas dimensões reduzidas gradualmente até alcançar a estrutura desejada. Isso pode ser feito por meio de técnicas de litografia, por exemplo, que correspondem a uma série de etapas de corrosão química seletiva e extremamente precisa para a preparação final do objeto nanométrico. Nos crescimentos do tipo *bottom-up*, que vão num sentido contrário aos do tipo *top-down*, a estrutura é obtida pela agregação de átomos e moléculas de forma auto-organizada. Estes últimos permitem um excelente controle das propriedades físicas dos sistemas gerados além de apresentarem quantidades muito menores de defeitos e imperfeições estruturais (LU; LIEBER, 2007)

[4]Materiais ou vapores precursores são as fontes de átomos que darão origem aos nanofios. Dentre os métodos mais utilizados para formar os precursores gasosos, destacam-se a epitaxia de feixe molecular (MBE - *Molecular Beam Epitaxy*), o bombardeamento de alvos do material desejado com laser (*Laser Ablation*) e a deposição por vapor químico (CVD - *Chemical Vapor Deposition*).

[5]A liga formada possui ponto de fusão menor do que o ponto de fusão dos materiais que a originaram.

cristalina do material de crescimento sobre o substrato (figura 2.1 (c)); o crescimento do nanofio segue até que cesse o fornecimento dos precursores gasosos, figura 2.1 (d). Ao final do processo de síntese, a partícula catalisadora se solidifica e mantém-se no topo do nanofio. O diâmetro do nanofio é determinado pelo diâmetro da partícula catalisadora, enquanto que o comprimento e a cristalografia dos fios dependem das condições de crescimento (CAROFF *et al.*, 2009; GUDIKSEN; LIEBER, 2000; GUDIKSEN; WANG; LIEBER, 2001; SCHMIDT; SENZ; GÖSELE, 2005).

Uma das vantagens de utilizar o método VLS para o crescimento de nanoestruturados deve-se à possibilidade de produção em larga escala com custos relativamente baixos. Além disso, através da troca periódica dos precursores gasosos, ela permite a síntese de heteroestruturas com interfaces abruptas (GUDIKSEN *et al.*, 2002; LARSSON *et al.*, 2006; LAUHON *et al.*, 2002; MOHSENI *et al.*, 2007; SOLANKI *et al.*, 2002; ZANOLLI *et al.*, 2006). As figuras 2.2 e 2.3 mostram, respectivamente, uma heteroestrutura axial e uma heteroestrutura radial de nanofios semicondutores. Enquanto que na primeira, as mudanças na composição são feitas ao longo do comprimento do nanofio, na segunda, a composição varia radialmente.

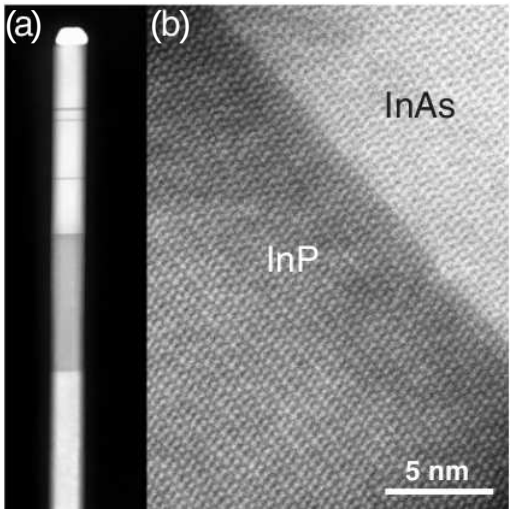

Figura 2.2: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução de uma heteroestrutura axial de nanofios InAs/InP. (a) As áreas claras são InAs e as regiões mais escuras são os segmentos de InP. A região escura no centro possui uma espessura de 150 nm. (b) Interface abrupta entre os dois materiais (LARSSON *et al.*, 2006).

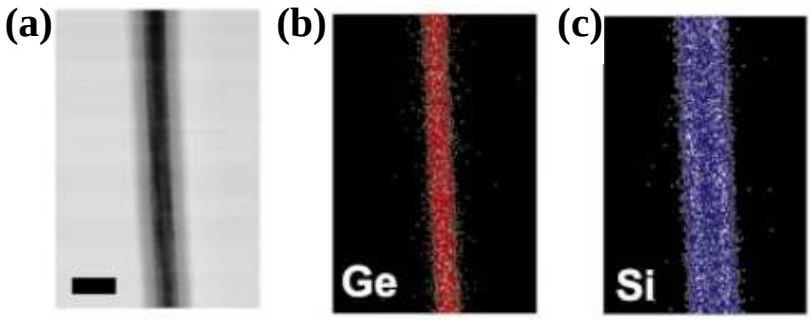

Figura 2.3: (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de uma heteroestrutura radial de nanofios Ge/Si mostrando a distribuição relativa de (b) Ge e (c) Si. A escala exibida em (a) é de 50 nm. Imagem adaptada da referência (LAUHON *et al.*, 2002).

Ao contrário das heteroestruturas formadas pela superposição de filmes, e que limitadas a alguns tipos de materiais devido à diferença em suas constantes de rede, as heteroestruturas baseadas em nanofios podem, a princípio, ser construídas a partir de uma grande variedade de sistemas devido à eficiente relaxação radial que ocorre neste tipo de nanoestrutura (ERTEKIN *et al.*, 2005; GLAS, 2006). Este grau de liberdade adicional, associado à sua unidimensionalidade, abre novas possibilidades de aplicações tecnológicas uma vez que novos materiais, e assim diferentes propriedades, podem ser obtidos.

Diferentemente dos nanotubos de paredes simples, onde a quiralidade ainda não pode ser controlada experimentalmente, o processo de síntese dos nanofios permite que se tenha um alto grau de controle de suas propriedades estruturais (DICK *et al.*, 2010, 2010; KROGSTRUP *et al.*, 2010; YANG *et al.*, 2002; WU *et al.*, 2004). Além disso, nanofios semicondutores podem ser obtidos a partir de uma grande variedade de materiais, o que significa que a escolha do material que dará origem ao nanofio poderá ser feita com base em suas propriedades na forma cristalina. Nesse sentido, as notáveis propriedades eletrônicas exibidas pelos cristais de arseneto de índio e fosfeto de índio fazem com que nanofios crescidos a partir destes materiais sejam candidatos potenciais para aplicações na eletrônica e optoeletrônica.

Sintetizados a mais de uma década, grande parte dos estudos em nanofios de InAs e InP estão relacionados à otimização do processo de síntese dessas nanoestruturas (BHUNIA *et al.*, 2003; CHUANG *et al.*, 2008; DAYEH; YU; WANG, 2007; DICK *et al.*, 2006, 2007, 2010; GAO *et al.*, 2009; HUANG *et al.*, 2010; JOYCE *et al.*, 2009, 2010; MANDL *et al.*, 2010; MATTILA *et al.*, 2006; MOEWE *et al.*, 2008; PAIMAN *et al.*, 2009, 2010;

PERSSON *et al.*, 2009; SEIFERT *et al.*, 2004; SHTRIKMAN *et al.*, 2009; TCHERNYCHEVA *et al.*, 2007). A temperatura de crescimento, o diâmetro das partículas catalisadoras e a taxa entre os fluxos dos materiais precursores (taxa V:III[6]) são alguns dos parâmetros que podem mudar significativamente as características e consequentemente algumas propriedades dessas nanoestruturas.

Estudos da influência da temperatura de crescimento e do fluxo dos precursores na morfologia de nanofios de InAs e InP têm sido realizados por diversos pesquisadores (DICK *et al.*, 2006; DAYEH; YU; WANG, 2007; MATTILA *et al.*, 2006; SEIFERT *et al.*, 2004, TCHERNYCHEVA *et al.*, 2007). Em geral, um aumento na temperatura de crescimento resulta em nanofios com diâmetros mais uniformes, ou seja, ocorre uma diminuição do que se conhece na literatura como conicidade (*tapering*[7]). Por outro lado, um aumento no fluxo dos materiais precursores resulta em um aumento da conicidade.

A estrutura cristalina desses nanofios também depende fortemente das condições de crescimento e atualmente tem sido um dos assuntos mais explorados pelos pesquisadores da área. De um modo geral, a maioria dos trabalhos mostra que dependendo de como estes sistemas são crescidos, os nanofios podem adotar uma estrutura cristalina blenda de zinco (ZB - do inglês: *zinc blende*) com direção de crescimento [111], uma estrutura wurtzita (WZ - *wurtzite*) crescidos ao longo da direção [0001] ou ainda exibir as duas fases cristalinas simultaneamente (politipismo[8]).

Mattila e colaboradores verificaram que é possível usar a temperatura de crescimento para selecionar nanofios de InP com estrutura ZB ou WZ (MATTILA *et al.*, 2006). Paiman e colaboradores observaram que nanofios de InP cristalizam na estrutura ZB para baixas temperaturas e baixas taxas V:III. No entanto, a medida que o diâmetro diminui e a temperatura e a taxa V:III aumentam, a estrutura cristalina dos nanofios muda para a estrutura WZ (PAIMAN *et al.*, 2009, 2010). A figura 2.4 mostra um mapa da estrutura cristalina como uma função da temperatura de crescimento e da taxa V:III.

Algra e colaboradores demonstraram que um aumento na concentração de Zn durante o processo de síntese de nanofios de InP resulta em nanofios predominantemente ZB (ALGRA *et al.*, 2008). Pesquisadores e colaboradores do grupo do professor Lars Samuelson da Universidade de Lund na Suécia, estudaram como a estrutura cristalina de

[6] As letras V e III referem-se, respectivamente, aos precursores que contém os elementos pertencentes às colunas V e III da tabela periódica.

[7] Nanofios *tapered* possuem a região da base do fio mais espessa do que a região do topo.

[8] A menos que seja especificado, as siglas ZB(WZ) se referem às direções de crescimento [111]([0001]).

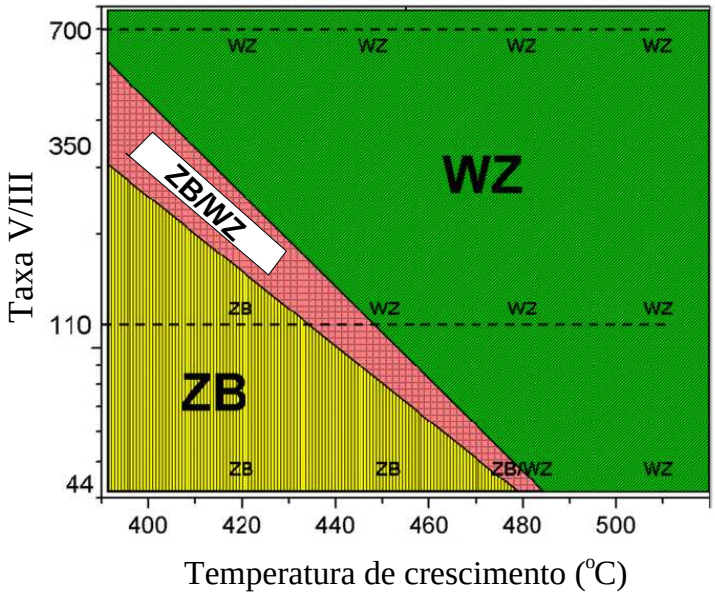

Figura 2.4: Mapa da estrutura cristalina de nanofios de InP como uma função da temperatura de crescimento e da taxa V:III. Adaptada de (PAIMAN *et al.*, 2010).

nanofios de InAs pode ser modificada por variações no diâmetro do nanofio e na temperatura de crescimento (CAROFF *et al.*, 2009; JOHANSSON *et al.*, 2010). Eles observaram que para todos os diâmetros, a proporção da fase WZ é maior para baixas temperaturas. Além disso, com o aumento do diâmetro, os nanofios mudam da estrutura WZ para a estrutura ZB. A figura 2.5 ilustra a dependência da estrutura cristalina com o diâmetro em nanofios de InAs. Como pode ser visto, nanofios com diâmetros de aproximadamente 20 nm possuem estrutura WZ. Para fios, cujos diâmetros variam de 20 a 100 nm, ocorre a coexistência das duas fases cristalinas. Para diâmetros acima de 100 nm, os nanofios cristalizam na estrutura ZB.

O mesmo grupo de pesquisadores do trabalho acima, mostrou um efeito interessante quanto a dependência da estrutura cristalina de nanofios de InAs com a temperatura (DICK *et al.*, 2010). Eles observaram que no intervalo de temperatura de 370°C a 390°C, os nanofios possuem estrutura ZB mas um aumento de segmentos WZ ocorre quando a temperatura aumenta. Em aproximadamente 400°C, ocorre uma mudança abrupta na estrutura cristalina dos nanofios, ou seja, nessa temperatura os fios são puramente WZ. De 400°C a 480°C, os nanofios passam de uma estrutura predominantemente WZ para uma estrutura predominantemente ZB. Resultados semelhantes foram obtidos por Joyce e colaboradores (JOYCE *et al.*, 2010). Na verdade, eles avaliaram um aspecto que não foi

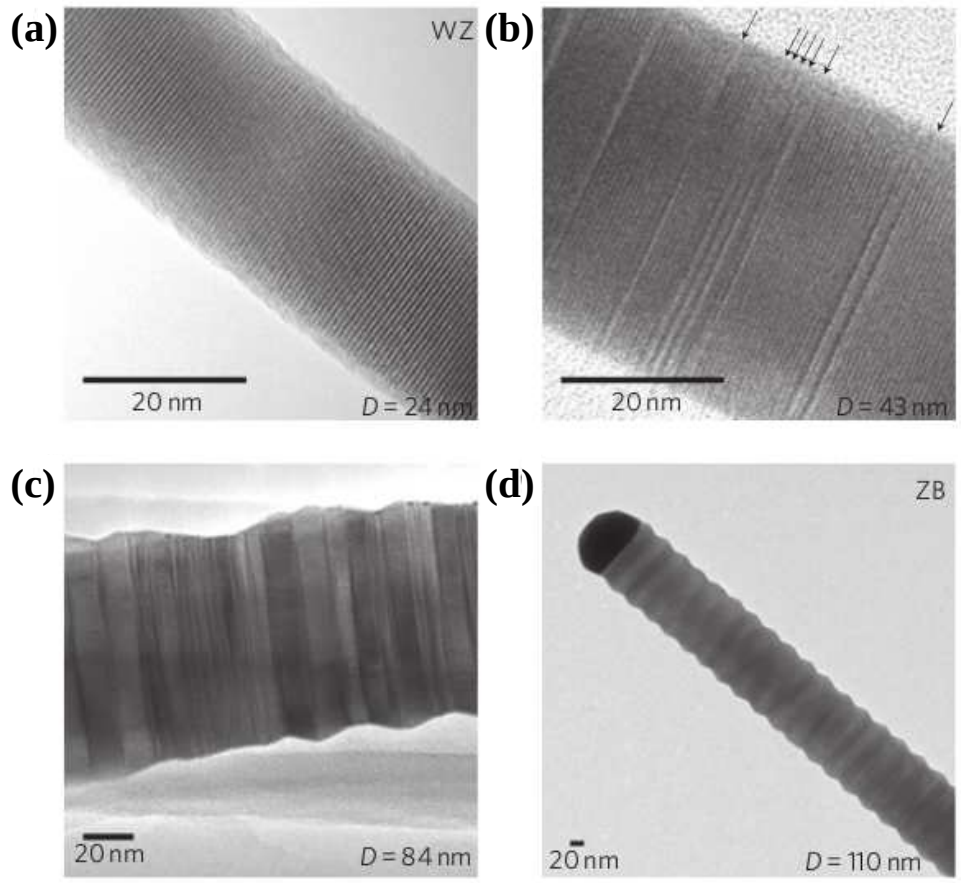

Figura 2.5: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão mostrando a dependência da estrutura cristalina com o diâmetro em nanofios de InAs. (a) Estrutura WZ, (b) estrutura WZ com algumas falhas de empilhamento, (c) estrutura mista WZ e ZB e (d) estrutura ZB (CAROFF *et al.*, 2009).

abordado completamente no trabalho realizado por Dick e seus colaboradores. Eles mostraram que nanofios III-V podem ser perfeitamente ZB ou WZ simplesmente controlando a temperatura de crescimento e a taxa V:III. Uma baixa/alta temperatura associada com uma alta/baixa taxa V:III leva a nanofios ZB/WZ. Nesta mesma linha de pesquisa, Chiaramonte e colaboradores estudaram o processo de formação de falhas de empilhamento na estrutura cristalina de nanofios de InP (CHIARAMONTE *et al.*, 2011). Os autores observaram que um aumento do fluxo do precursor de In resulta em uma interface irregular entre o nanofio e a nanopartícula catalisadora aumentando a concentração destes defeitos.

As observações experimentais de que, sob certas condições de crescimento, a estrutura cristalina em nanofios do tipo III-V é WZ, já foram confirmadas por cálculos teóricos (AKIYAMA; NAKAMURA; ITO, 2006; GALICKA *et al.*, 2008; SANO *et al.*,

2007; YAMASHITA *et al.*, 2008). Akiyama e colaboradores, utilizando cálculos de primeiros princípios, mostraram que a estrutura WZ em nanofios de InP é estabilizada devido às contribuições das ligações pendentes na superfície para fios com diâmetros inferiores a 12 nm (AKIYAMA; NAKAMURA; ITO, 2006). Simulações Monte Carlo demonstraram que para diâmetros (D) inferiores a 7 nm, nanofios de InP possuem estrutura hexagonal, enquanto que para $D > 7$ nm, a estrutura cúbica é a mais estável (SANO *et al.*, 2007). Yamashita e colaboradores, também através de simulações Monte Carlo em nanofios do tipo III-V, mostraram que a periodicidade média entre os segmentos WZ diminui a medida que a ionicidade do sistema aumenta (YAMASHITA *et al.*, 2008). Assim, para sistemas cujo grau de ionicidade é alto, a estrutura hexagonal será a mais estável enquanto que para sistemas menos iônicos, a estrutura cúbica predomina. Para sistemas intermediários, como InAs, InP e GaAs, pode ocorrer uma mistura das duas fases gerando as falhas de empilhamento. Cálculos de primeiros princípios em nanofios de InAs e GaAs mostraram que os fios WZ possuem uma energia de formação menor do que os fios ZB para diâmetros menores de 50 nm, enquanto que para diâmetros maiores, a energia de formação dos fios ZB e WZ são equivalentes (GALICKA *et al.*, 2008).

O politipismo, se não for controlado, pode degradar significativamente as propriedades eletrônicas de um material, comprometendo o desempenho de dispositivos eletrônicos. Isto acontece porque os defeitos que são introduzidos em sua estrutura cristalina atuam como centros espalhadores para os portadores de carga. Um estudo recente em nanofios de InAs mostrou que a mobilidade dos portadores é quatro vezes maior em nanofios que não apresentam defeitos estruturais (SCHROER; PETTA, 2010). A fotoluminescência (PL) a temperatura ambiente em nanofios de InP livres de defeitos é aproximadamente sete vezes mais intensa do que em nanofios que apresentam uma estrutura cristalina mista como pode ser visto na figura 2.6 (WOO *et al.*, 2008).

Nesse contexto, trabalhos têm sido realizados no sentido de eliminar ou pelo menos minimizar estas falhas de empilhamento (CORNET; MAZZETTI; LA PIERRE, 2007; JOHANSSON *et al.*, 2006; KRISHNAMACHARI *et al.*, 2004; SHTRIKMAN *et al.*, 2009). Cornet e colaboradores conseguiram eliminar os defeitos estruturais em nanofios de InP simplesmente controlando seus comprimentos conforme pode ser visualizado na figura 2.7 (CORNET; MAZZETTI; LA PIERRE, 2007). Eles observaram que os fios com comprimentos menores do que 300 nm não apresentam falhas de empilhamento em suas estruturas

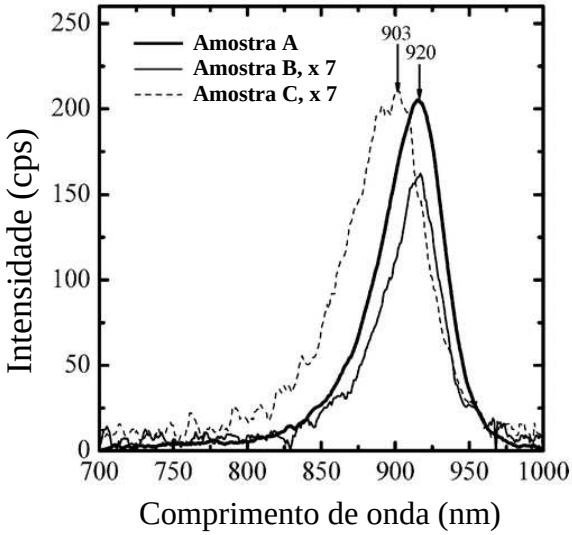

Figura 2.6: Espectro de fotoluminescência a temperatura ambiente de nanofios de InP para três tipos de amostras: A, B e C. A amostra A é livre de defeitos enquanto que as amostras B e C possuem, respectivamente, defeitos paralelos e perpendiculares ao eixo do nanofio. Adaptada de (WOO *et al.*, 2008).

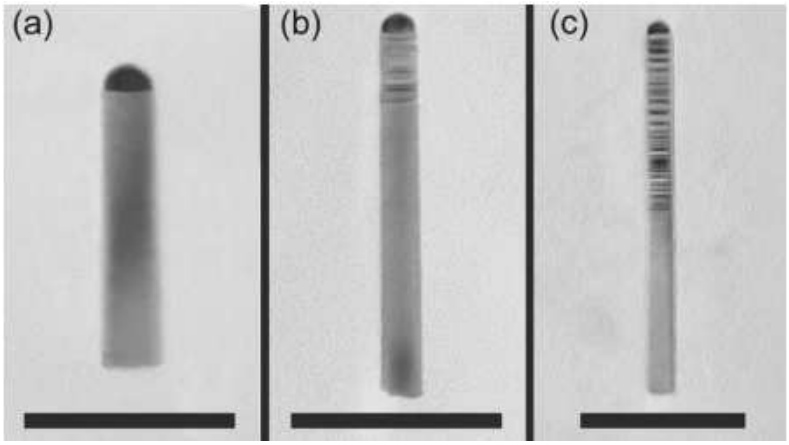

Figura 2.7: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de nanofios de InP com diferentes comprimentos. Em (a) um nanofio livre de defeitos e (b)-(c) nanofios com defeitos localizados próximos da partícula catalisadora (CORNET; MAZZETTI; LA PIERRE, 2007). A escala exibida nas imagens é de 200 nm.

cristalinas.

Shtrikman e colaboradores, considerando os resultados téoricos de que nanofios com diâmetros pequenos ($\approx$ 10 nm) adotam uma estrutura WZ pura juntamente com a observação experimental de que estes sistemas tendem a crescer lateralmente quando o crescimento axial excede um certo comprimento, encontraram um método para supressão

do politipismo em nanofios WZ III-V (SHTRIKMAN *et al.*, 2009). A ideia deste método é utilizar os nanofios ultrafinos, que naturalmente possuem uma estrutura cristalina WZ sem defeitos, como caroço para o crescimento de nanofios com diâmetros maiores.

A existência simultânea de duas fases cristalinas em um sistema também pode ser interessante do ponto de vista tecnológico. Algra e colaboradores, além de crescer nanofios de InP predominantemente ZB como relatado anteriormente, conseguiram controlar o politipismo nesses sistemas e mostraram que é possível construir super-redes com periodicidade de longo alcance, como pode ser visto na figura 2.8 (ALGRA *et al.*, 2008). Este tipo de engenharia da estrutura cristalina de nanofios de InAs também foi demonstrada recentemente (CAROFF *et al.*, 2009; DICK *et al.*, 2010).

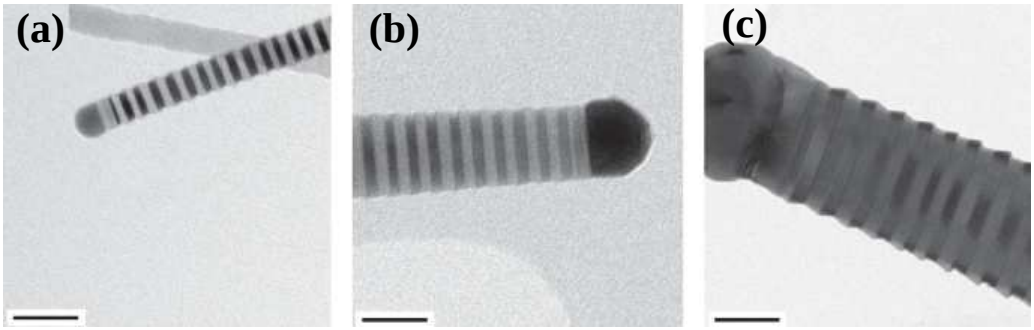

Figura 2.8: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de nanofios de InP dopados com Zn. Diâmetros de (a) 20 nm, (b) 50 nm e (c) 100 nm. A escala mostrada na figura é de 50 nm. Figura adaptada da referência (ALGRA *et al.*, 2008).

Uma vez que um *gap* de energia maior tem sido previsto para a fase WZ em relação a fase ZB (GALICKA *et al.*, 2008; LI; WANG; GAO, 2010) em uma estrutura com alinhamento de banda do tipo II[9], uma barreira WZ pode ser criada dentro de um nanofio ZB com o intuito de modular a corrente elétrica em transistores. Fröberg e colaboradores demonstraram este tipo de engenharia de banda em FETs baseados em nanofios de InAs (FRÖBERG *et al.*, 2008). Também em uma homoestrutura tipo II, um único ponto quântico ZB foi criado em nanofios WZ de InP (AKOPIAN *et al.*, 2010). Esta separação natural dos portadores de carga pode ser utilizada, por exemplo, para a fabricação de memórias quânticas e células solares. Recentemente, Zhang e colaboradores,

[9]Maiores detalhes sobre os diferentes tipos de alinhamentos de bandas são discutidos no capítulo 7.

por meio de cálculos de pseudopotenciais atomísticos, mostraram que ocorre uma transição no alinhamento de bandas com o diâmetro em nanofios de InP ZB/WZ (ZHANG *et al.*, 2010). Os autores mostraram que para diâmetros acima de 7,5 nm, o alinhamento de bandas é do tipo II, enquanto que para diâmetro abaixo de 7,5 nm, o alinhamento é do tipo I. Esta transição foi explicada em termos da anisotropia da massa efetiva do buraco pesado na fase WZ e do valor do alinhamento das bandas de valência (VBO - *Valence Band Offset*) entre as fases ZB e WZ.

Paralelamente ao estudo do controle das propriedades físicas dos nanofios de InAs e InP durante seu processo de crescimento, inúmeros trabalhos foram e continuam sendo desenvolvidos para estudar as propriedades desses sistemas e, com isso, prever seu potencial tecnológico.

(a) Propriedades eletrônicas: cálculos de primeiros princípios foram realizados em nanofios de InP para estudar sua estabilidade e o comportamento do *gap* de energia em função do diâmetro dos fios. Desvios do comportamento $\Delta E_g \approx 1/D^2$ foram observados para $D < 2$ nm (SCHMIDT *et al.*, 2005). Yu e colaboradores mostraram que para nanofios de InP, a variação do *gap* de energia segue uma lei de escala dada por $\approx 1/D^{1,45}$ (YU *et al.*, 2003). Wang e colaboradores encontraram uma dependência do tipo $\approx 1/D^{1,02}$ em nanofios de InAs (WANG *et al.*, 2008). Recentemente, Li, Wang e Gao demonstraram que o *gap* varia com $\approx 1/D^{1,23}$, $\approx 1/D^{1,22}$ e $\approx 1/D^{1,19}$ em nanofios de InP com estrutura ZB, WZ e mista, respectivamente (LI; WANG; GAO, 2010).

Persson e Xu, por meio de cálculos *tight-binding*[10] atomísticos, estudaram a dependência da estrutura eletrônica de nanofios de InAs e InP crescidos na direção [001] com a geometria de suas seções transversais (PERSSON; XU, 2006). Karanth e Huaxiang, utilizando cálculos de primeiros princípios, estudaram os efeitos da direção de crescimento na estrutura de bandas, na taxa de polarização e nas massas efetivas de nanofios de InP (KARANTH; HUAXIANG, 2006). Para um mesmo diâmetro, eles observaram que os nanofios crescidos ao longo da direção [111] mostraram uma taxa de polarização maior do que a dos fios alinhados nas direções [101] e [001]. Além disso, o estudo mostrou que as massas efetivas desses sistemas aumentam com a redução da dimensionalidade. Estudo similar foi recentemente realizado em nanofios de InAs (SUN; LI; ZHAO, 2010).

(b) Propriedades mecânicas: o módulo de Young em nanofios de InAs, com diâme-

[10]Para maiores detalhes sobre o método *tight binding* veja o texto de Slater e Koster (SLATER; KOSTER, 1954).

tros entre 40 e 95 nm, foi determinado recentemente através de uma técnica de detecção óptica (LEXHOLM *et al.*, 2009). Neste estudo, os autores mostraram que o módulo de Young dessas nanoestruturas aumenta com o diâmetro. A coexistência das fases WZ e ZB, a grande razão superfície/volume e a geometria dos nanofios foram apontadas como as possíveis causas para a tendência observada, embora os autores afirmem que mais investigações são necessárias para verificar tais sugestões.

(c) Propriedades de transporte: uma mobilidade eletrônica média de aproximadamente 3.000 cm^2/V.s foi encontrada em nanofios de InAs com diâmetros variando de 47 a 80 nm (BRYLLERT *et al.*, 2006; DAYEH *et al.*, 2007), um valor significantemente menor do que para o *bulk* de InAs ($\mu_{bulk} \approx 20.000$ cm^2/V.s). Contudo, variações convenientes na diferença de potencial (ddp) aplicada entre os eletrodos em um FET resultaram em uma mobilidade eletrônica de aproximadamente 16.000 cm^2/V.s nestes sistemas (DAYEH *et al.*, 2007). A passivação da superfície também tem sido utilizada para melhorar as propriedades eletrônicas e de transporte dessas nanoestruturas (HANG *et al.*, 2008).

A dependência da mobilidade eletrônica com o diâmetro em nanofios de InAs tem sido estudada por diferentes grupos de pesquisa (DAYEH; YU; WANG, 2009; FORD *et al.* 2009; SCHEFFLER *et al.*, 2009). Dayeh e Yu observaram um decréscimo nos coeficientes de transporte nestes sistemas com a redução da dimensionalidade (DAYEH; YU; WANG, 2009). Ford e colaboradores, conforme pode ser visualizado na figura 2.9, mostraram que a mobilidade eletrônica em nanofios de InAs diminui com o decréscimo do diâmetro dos nanofios, como uma consequência do aumento da taxa de espalhamento dos portadores devido à rugosidade da superfície (FORD *et al.*, 2009).

Scheffler e colaboradores mostraram que a condutividade elétrica em nanofios de InAs, à temperatura ambiente, é independente do diâmetro para fios com $D > 40$ nm. Por outro lado, para diâmetros menores, uma redução considerável na mobilidade eletrônica dessas nanoestruturas foi observada (SCHEFFLER *et al.*, 2009). A condutividade elétrica em nanofios de InAs também pode ser significativamente modificada pela aplicação de um campo magnético externo conforme demonstrado por Dhara e colaboradores (DHARA *et al.*, 2009).

Recentemente, Thelander e colaboradores estudaram as propriedades elétricas de nanofios de InAs como uma função da estrutura cristalina (THELANDER *et al.*, 2011). Os autores observaram que uma pequena quantidade da fase WZ (1%) em nanofios ZB

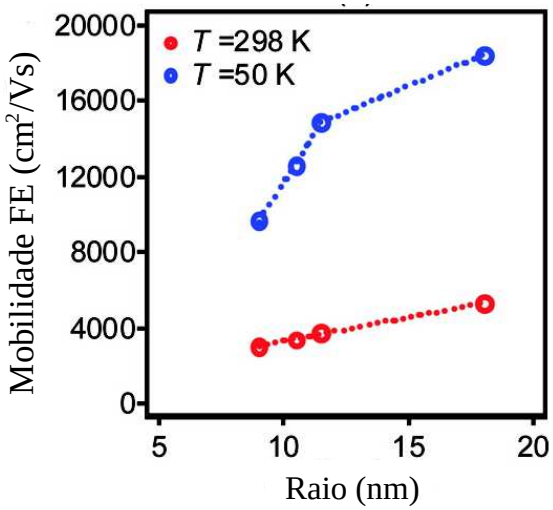

Figura 2.9: Mobilidade de efeito de campo em função do diâmetro em nanofios de InAs para duas temperaturas distintas. Adaptada de (FORD *et al.*, 2009).

resulta em um aumento da resistividade elétrica em até duas ordens de grandeza quando comparado com fios puramente ZB. Maiores quantidades da fase WZ em nanofios ZB levam a um decréscimo da resistividade mas ainda com valores bastante superiores aos exibidos por nanofios ZB. Por outro lado, nanofios WZ contendo 15% da fase ZB possuem resistividade similares a de nanofios WZ puros. Também foi observado que nanofios ZB com uma estrutura periodicamente *twinning*[11] possuem resistividade elétrica similar a de nanofios puramente WZ mostrando que este tipo de defeito estrutural possui pouca influência sobre as propriedades de transporte nestas nanoestruturas.

Du e colaboradores estudaram as propriedades de transporte em FETs de nanofios individuais de InAs na presença de diferentes gases e vapores químicos (DU *et al.*, 2009). Os resultados mostraram que a adsorção das moléculas na superfície dos nanofios não somente induz transferência de carga mas também aumenta significativamente a mobilidade dos portadores. A figura 2.10 ilustra o aumento da condutância nos FETs, baseados em nanofios de InAs, em função do tempo e para diferentes ambientes químicos. Estudo similar foi feito em arranjos contendo aproximadamente 200 nanofios de InAs. Uma redução na densidade de portadores e na mobilidade eletrônica desses sistemas quando expostos a dióxido de nitrogênio foi observada (OFFERMANS; CREGO-CALAMA; BRONGERSMA, 2010).

[11] O chamado *twinning* ocorre quando a orientação do empilhamento na estrutura cristalina do material é invertida através de um plano.

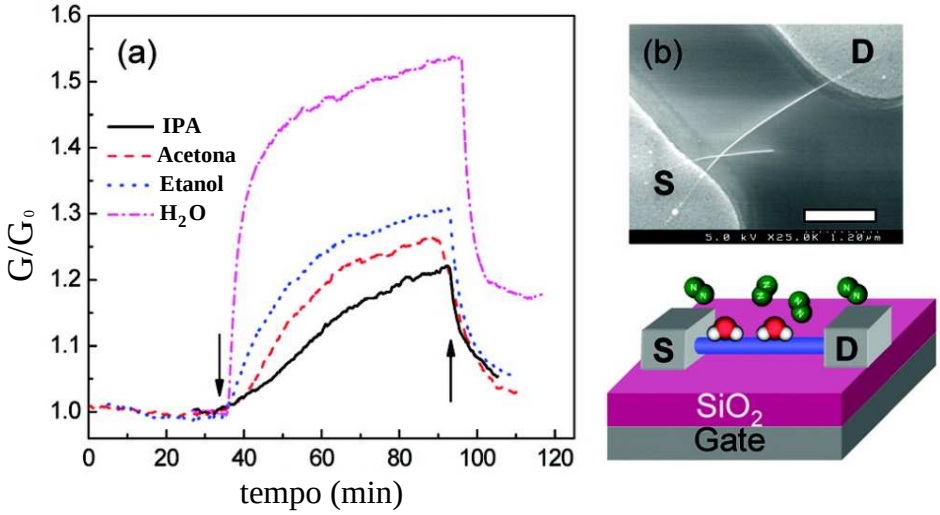

Figura 2.10: (a) Condutância normalizada para FETs baseados em nanofios de InAs *versus* tempo a medida que diferentes substâncias químicas são introduzidas e removidas da câmera. No lado esquerdo (direito) as setas indicam a introdução (remoção) do vapor químico. (b) Parte superior: imagem de microscopia eletrônica de varredura do dispositivo FET estudado. A escala é de 1,2μm; parte inferior: esquema ilustrativo do dispositivo com móleculas adsorvidas na superfície. Adaptada de (DU *et al.*, 2009).

(d) Propriedades óticas e efeitos de passivação: Gudiksen e colaboradores estudaram a dependência da PL em nanofios de InP com diâmetros de 10 a 50 nm e mostraram um deslocamento sistemático, para valores maiores de energia, do máximo de emissão para fios com $D < 20$ nm, como uma consequência do confinamento quântico (GUDIKSEN; WANG; LIEBER, 2002). Resultados similares também foram obtidos por outros pesquisadores (BHUNIA *et al.*, 2003; PAIMAN *et al.*, 2009). Mattila e colaboradores observaram que em nanofios de InP passivados com ácido fluorídrico, a intensidade PL à temperatura ambiente aumenta em duas ordens de grandeza após o tratamento da superfície (MATTILA *et al.*, 2007). Um aumento na intensidade da fotoluminescência em nanofios de InP cobertos com uma camada de óxido foi observado por van Vugt e seus colegas (VAN VUGT *et al.*, 2005) conforme pode ser visto na figura 2.11.

Estudos teóricos acerca dos efeitos de passivação em nanofios de InP também têm sido realizados (SCHMIDT *et al.*, 2006; MOREIRA; VENEZUELA; SCHMIDT, 2008). Schmidt, utilizando cálculos de primeiros princípios, estudou as propriedades estruturais e eletrônicas da adsorção de oxigênio na superfície de nanofios de InP passivados com hidrôgenio (SCHMIDT, 2006). Neste trabalho, o autor mostrou que o oxigênio adsorvido na superfície dos nanofios introduz níveis de energia no *gap* podendo atuar como centros

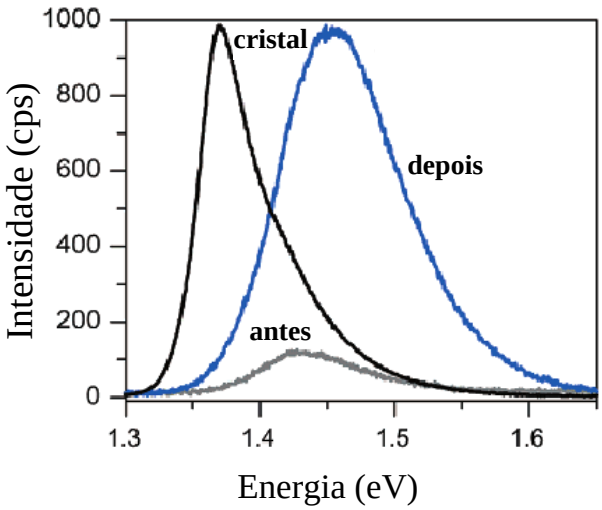

Figura 2.11: Espectro de fotoluminescência para um nanofio de InP antes (curva cinza) e depois (curva azul) da oxidação da superfície. Para comparação, o espectro PL normalizado de um *bulk* de InP dopado com Se foi adicionado na figura (curva preta). Adaptada de (VAN VUGT *et al.*, 2005).

de recombinação não radioativa. Este resultado poderia explicar a baixa luminescência observada nessas nanoestruturas (GUDIKSEN *et al.*, 2002). Em um estudo semelhante ao realizado por Schmidt, Moreira e colaboradores mostraram que usando uma combinação de radicais hidroxilas e hidrogênios para saturar as ligações pendentes em nanofios de InP, o sistema é aproximadamente 2,7 eV, por ligação saturada, mais estável do que o nanofio saturado somente com átomos de hidrogênio (MOREIRA; VENEZUELA; SCHMIDT, 2008).

Propriedades óticas de nanofios de InP com estrutura mista ZB/WZ têm sido discutidas (BAO *et al.*, 2008 ; PEMASIRI *et al.*, 2009). Estes trabalhos mostraram que o máximo do espectro de fotoluminescência dos nanofios mistos se desloca para valores de energia maiores (*blue shift*) com o aumento da intensidade do laser, enquanto que para nanofios ZB ele permanece fixo.

(e) Dopagem: alguns trabalhos envolvendo dopagens em nanofios de InAs e InP têm sido realizados (ALEMANY *et al.*, 2007; ALGRA *et al.*, 2008; ASTROMSKAS *et al.*, 2010; FORD *et al.*, 2010; HANG *et al.*, 2007; LI *et al.*, 2007; SCHMIDT *et al.*, 2006; SCHMIDT, 2008; SØRENSEN *et al.*, 2008; THELANDER *et al.*, 2010). FETs conduzindo tanto por buracos quanto por elétrons, foram desenvolvidos com nanofios de InAs dopados com Cd e Be (HANG *et al.*, 2007; SØRENSEN *et al.*, 2008). Recentemente, condução do tipo-p foi observada em nanofios de InAs dopados com uma alta concentração de zinco

(FORD *et al.*, 2010). Thelander e colaboradores investigaram a morfologia, a estrutura cristalina e a resistividade de nanofios de InAs dopados com S, Se, Si e Sn (THELANDER *et al.*, 2010). Medidas de capacitância foram realizadas para caracterizar nanofios de InAs dopados com Sn e Se. Por meio de variações na fração molar dos dopantes, os autores demonstraram como estas impurezas podem ser introduzidas na região central do nanofio e como cargas adicionais são formadas na superfície dos nanofios durante o processo de dopagem (ASTROMSKAS *et al.*, 2010).

Cálculos de primeiros princípios foram realizados em nanofios de InP dopados com Mn para explorar seu potencial para aplicações em spintrônica (SCHMIDT *et al.*, 2006; SCHMIDT, 2008). Estes trabalhos mostram que as impurezas de Mn preferem sítios próximos da superfície em nanofios saturados e sítios no centro do nanofio quando este não está saturado. Além disso, em nanofios de InP saturados, quando pares de Mn encontram-se na região central do nanofio, o acoplamento mais estável é o ferromagnético, enquanto que se um dos átomos de Mn estiver localizado próximo da superfície, o acoplamento é antiferromagnético. Alemany e colaboradores estudaram os efeitos do confinamento quântico em nanofios de InP dopados com Zn e mostraram que as propriedades do nível aceitador da impureza não dependem significativamente da localização do dopante (ALEMANY *et al.*, 2007). Tendo em vista a dificuldade de controlar o processo de dopagem em sistemas na escala nanométrica (TANG; DE; MEINDL, 1997), Storm e colaboradores estudaram a possibilidade de alterar a posição do nível de Fermi em transistores baseados em nanofios de InP utilizando uma geometria específica para o *gate* (STORM *et al.*, 2011).

Uma vez que as técnicas de crescimento e caracterização de nanofios permitem a síntese de heteroestruturas de nanofios, um grande número de trabalhos, tanto experimentais quanto teóricos, tem sido realizado em nanofios InAs/InP (BJÖRK *et al.*, 2002,2002,2002; BOYD *et al.*, 2011; JIANG *et al.*, 2007; LARSSON *et al.*, 2006; LIND *et al.*, 2006; MOREIRA; VENEZUELA; MIWA, 2010; NARVÁEZ *et al.*, 2009; NIQUET; MOJICA, 2008; NILSSON *et al.*, 2008; PAL *et al.*, 2008; PETTERSSON *et al.*, 2006; PRYOR; PISTOL, 2005; PISTOL; PRYOR, 2008,2009; SAMUELSON *et al.*, 2004; SHU *et al.*, 2010; THELANDER *et al.*, 2003,2004,2005; ZANOLLI *et al.*, 2006,2007).

(f) Propriedades gerais de nanofios InAs/InP: o crescimento de segmentos de InP em nanofios de InAs resulta em barreiras para os elétrons na banda de condução e, se essas barreiras forem finas o suficiente, o tunelamento eletrônico torna-se possível. Dispositivos

baseados em tunelamento eletrônico utilizando nanofios heteroestruturados InAs/InP, tais como transistores de um elétron (SET - *Single Electron Transistors*) e diodos de tunelamento resonantes (RTD - *Resonant Tunneling Diodes*) têm sido fabricados (BJÖRK *et al.*, 2002; NILSSON *et al.*, 2008; THELANDER *et al.*, 2003).

Samuelson e colaboradores mostraram que a inserção de InP dentro de nanofios de InAs afeta fortemente o transporte eletrônico nessas nanoestruturas (SAMUELSON *et al.*, 2004). Segmentos com uma espessura de 80 nm evitam o transporte eletrônico para ddp moderadas, sendo necessário a aplicação de aproximadamente 1 V para observar-se uma corrente substancial no nanofio. Quando a largura de InP é reduzida para 10 nm, o tunelamento eletrônico torna-se possível para baixas ddp. A inserção de duas barreiras de InP em nanofios de InAs pode ser utilizada para a criação de um ponto quântico como demonstrado por Thelander e colaboradores (THELANDER *et al.*, 2003). Neste estudo, os autores inseriram dois segmentos de InP espaçados de 100 nm e observaram um bloqueio de Coulomb no transporte eletrônico devido à pequena dimensão do ponto quântico. Estudo semelhante foi realizado recentemente por Boyd e colaboradores (BOYD *et al.*, 2011). Pontos quânticos e barreiras de potencial em heteroestruturas axiais InAs/InP também foram estudados do ponto de vista teórico como demonstrado por Niquet e Mojica, que por meio de cálculos *tight-binding*, determinaram as propriedades eletrônicas e óticas dessas nanoestruturas (NIQUET; MOJICA, 2008).

Uma vez que a união de dois materiais com constantes de rede diferentes pode resultar em deformações (*strain*) em suas estruturas cristalinas, a determinação desse *strain* gerado em nanofios radiais e axiais InAs/InP tem sido reportada (EYMERY *et al.*, 2007; LARSSON *et al.*, 2006; MOLINA *et al.*, 2006; NIQUET; MOJICA, 2008). Nesse contexto, Pistol e Pryor, fazendo uso da teoria $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ dependente do *strain*, estudaram a estrutura de bandas de nanofios InAs/InP modulados axialmente e crescidos ao longo das direções [001] e [111] com suas estruturas cristalinas deformadas (*strained*) (PISTOL; PRYOR, 2009).

Estados de superfície em nanofios de InAs são apontados como possíveis responsáveis pela baixa mobilidade eletrônica observada nessas nanoestruturas. Com isso, o crescimento de uma camada de material de *gap* de energia maior poderia melhorar de forma significativa as suas propriedades de transporte. De fato, Jiang e colaboradores demonstraram que o crescimento de uma camada de InP sobre um nanofio de InAs, com

$D \approx 25$ nm, resulta em uma mobilidade eletrônica de 11.500 cm^2/V.s (JIANG *et al.*, 2007), um valor bem maior do que os obtidos para o nanofios de InAs puros (BRYLLERT *et al.*, 2006; DAYEH *et al.*, 2007). Estudo semelhante foi realizado recentemente por Van Tilburg e colaboradores que mostraram que nanofios de InAs cobertos por uma camada de InP com espessura de aproximadamente 1 nm têm sua mobilidade eletrônica aumentada em até 5 vezes quando comparada com a de nanofios de InAs puros (VAN TILBURG *et al.*, 2010). Eles obtiveram um mobilidade equivalente à do cristal de InAs. Além disso, ao contrário dos nanofios de InAs sem a camada de InP, para o intervalo de diâmetros analisados (50 a 250 nm), a mobilidade eletrônica manteve-se constante. Nesta mesma linha de pesquisa, Khayer e Lake demonstraram, do ponto de vista teórico, que a condutância em nanofios de InAs (com diâmetros variando de 4 a 10 nm) cobertos por uma camada de InP muda significativamente com a redução do diâmetro dessas nanoestruturas (KHAYER; LAKE, 2009).

Zanolli e colaboradores estudaram os efeitos de confinamento quântico em nanofios radiais InAs/InP e mostraram que a energia de emissão desses sistemas pode ser controlada pela espessura do caroço e da camada (ZANOLLI *et al.*, 2006,2007). Recentemente Boxberg e colaboradores publicaram a descoberta teórica de propriedades piezoelétricas em nanofios radiais InAs/InP (BOXBERG; SØNDERGAARD; XU, 2010). Pal e colaboradores estudaram as transições óticas em heteroestruturas radiais de nanofios InP/InAs/InP (PAL *et al.*, 2008). Eles observaram que estas heteroestruturas possuem um alinhamento de banda do tipo II com a banda de condução (valência) do InAs localizada 0,16 (0,32) eV acima da banda de condução (valência) do InP.

Moreira, Venezuela e Miwa, por meio de cálculos de primeiros princípios, estudaram a estabilidade e as propriedades eletrônicas de super-redes axiais de nanofios InAs/InP WZ e ZB (MOREIRA; VENEZUELA; MIWA, 2010). Eles observaram que ambos sistemas possuem energia de formação similar e, portanto, para diâmetros pequenos (≈ 2 nm) as duas heterojunções poderão ser obtidas. Das propriedades eletrônicas verificou-se que estas heteroestruturas possuem um alinhamento de bandas do tipo I, o que está de acordo com outros resultados da literatura (BJÖRK *et al.*, 2002; PISTOL; PRYOR, 2009; PRYOR; PISTOL, 2005). Shu e colaboradores, utilizando metodologia semelhante, estudaram as propriedades estruturais e eletrônicas dependentes do tamanho e da composição em heteroestruturas radiais InAs/InP com estruturas WZ (SHU *et al.*, 2010). A análise da

distribuição espacial da densidade de carga mostrou que ambos, elétrons e buracos, estão localizados na região do InAs, o que implica em uma heteroestrutura do tipo I. Nanofios radiais InAs/InP com estruturas ZB também apresentam um alinhamento de bandas do tipo I conforme demonstrado por Pistol e Pryor por meio de cálculos semi-empíricos (PISTOL; PRYOR, 2008).

Fröberg e colaboradores estudaram o efeito da reconfiguração da partícula catalisadora no crescimento de segmentos de InAs e InP em nanofios axiais (FRÖBERG *et al.*, 2008). Eles mostraram que, mediante uma troca conveniente das fontes dos precursores gasosos, super-redes regulares podem ser sintetizadas conforme ilustrado na figura 2.12.

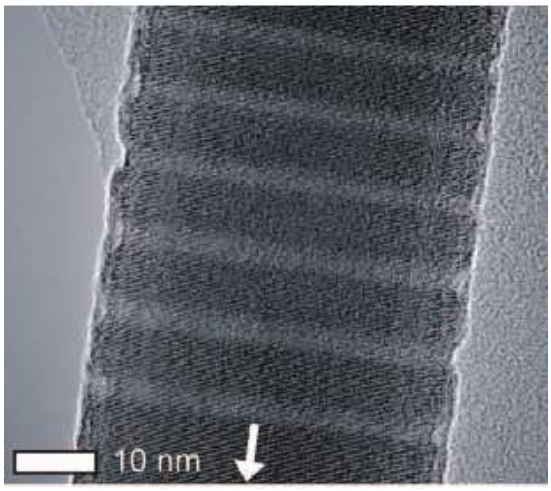

Figura 2.12: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de uma super-rede InAs/InP criada dentro de um nanofio de InAs mediante trocas convenientes dos precursores gasosos. As regiões mais claras são os segmentos de InP. A seta exibida na imagem indica a direção de crescimento. Figura adaptada da referência (FRÖBERG *et al.*, 2008).

Como pôde ser visto, o potencial desses sistemas para aplicações tecnológicas é imenso. Entretanto, do ponto de vista teórico, existem poucos trabalhos que discutem se e como as propriedades desses sistemas alteram-se com a redução da dimensionalidade. Neste sentido, gostaríamos que nosso trabalho viesse a contribuir tanto do ponto de vista tecnológico, ao guiar de alguma forma o desenvolvimento de dispositivos com funcionalidades específicas, como de ciência básica, ao explicar como as propriedades destes materiais modificam-se ou não quando crescidos na forma de nanofios.

Capítulo 3

Fundamentos teóricos

O desenvolvimento da mecânica quântica no início do século XX permitiu o estudo de sistemas físicos do ponto de vista atômico. A partir de então, o grande desafio da ciência de materiais tem sido explicar as propriedades físicas e químicas da matéria usando somente informações acerca dos átomos que a constituem. Entretanto, como a solução exata da equação de Schrödinger para um sistema de muitas partículas é impraticável, vários métodos e aproximações foram desenvolvidos para tornar o problema menos complexo.

Neste capítulo será feito uma descrição de como a equação de Schrödinger, para um sistema de muitos elétrons, pode ser resolvida através de um cálculo de primeiros princípios, ou seja, sem a utilização de parâmetros experimentais.

3.1 Introdução ao problema de muitos corpos

Resolver um sistema em mecânica quântica, significa encontrar a solução da equação de Schrödinger:

$$-i\hbar\frac{\partial\Phi(\mathbf{r},t)}{\partial t} = \hat{H}\Phi(\mathbf{r},t), \tag{3.1}$$

onde $\hat{H}$ é o operador hamiltoniano e $\Phi(\mathbf{r},t)$ é a função de onda que descreve o estado físico do sistema e permite o cálculo do valor esperado de qualquer observável de interesse.

Para sistemas físicos onde a energia potencial não depende do tempo, $\Phi(\mathbf{r},t)$ pode ser escrita como um produto de duas funções, uma dependendo somente das coordenadas espaciais e a outra dependendo somente do tempo, ou seja, $\Phi(\mathbf{r},t) = \Psi(\mathbf{r})T(t)$. Substituindo este produto na equação (3.1) e aplicando o método de separação de variáveis, obtém-se duas equações: uma para $T(t)$ e outra para $\Psi(\mathbf{r})$. A solução da parte temporal é simples e válida para qualquer sistema[1] a ser estudado[2]. A outra equação que deve ser resolvida é chamada de equação de Schrödinger independente do tempo, a qual é dada por:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}), \tag{3.2}$$

onde E é a energia total do sistema.

Se o sistema de interesse for formado por N elétrons com coordenadas $\{\mathbf{r}_i\} = \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N$ e M núcleos com coordenadas $\{\mathbf{R}_\alpha\} = \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \ldots, \mathbf{R}_M$, o hamiltoniano completo não relativístico desse sistema será:

$$\begin{aligned}\hat{H} \;=\; & -\frac{\hbar^2}{2}\sum_{\alpha=1}^{M}\frac{\nabla^2_{\mathbf{R}_\alpha}}{M_\alpha} - \frac{\hbar^2}{2}\sum_{i=1}^{N}\frac{\nabla^2_{\mathbf{r}_i}}{m_e} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0}\sum_{i=1}^{N}\sum_{\substack{j=1\\ i\neq j}}^{N}\frac{e^2}{|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j|} \\ & -\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\sum_{\alpha=1}^{M}\sum_{i=1}^{N}\frac{e^2 Z_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha-\mathbf{r}_i|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0}\sum_{\alpha=1}^{M}\sum_{\substack{\beta=1\\ \alpha\neq\beta}}^{M}\frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha-\mathbf{R}_\beta|},\end{aligned} \tag{3.3}$$

onde M_α é a massa do α-ésimo núcleo localizado em $\mathbf{R}_\alpha$ com número atômico Z_α e m_e é a massa do elétron que se encontra na posição $\mathbf{r}_i$. O primeiro termo representa a energia cinética dos núcleos enquanto que o segundo, a energia cinética dos elétrons. Os termos restantes descrevem, respectivamente, as interações coulombianas elétron-elétron, elétron-núcleo e núcleo-núcleo.

O hamiltoniano acima descreve um sistema de M núcleos interagindo entre si e com N elétrons que também interagem uns com os outros. Embora este hamiltoniano seja, em princípio, exatamente conhecido, a equação de Schrödinger (3.2) é simplesmente

[1] Qualquer sistema desde que a energia potencial não dependa explicitamente do tempo.

[2] A solução geral para $T(t)$, com $\hat{H}$ independente do tempo, é dada por $Ae^{\frac{-iEt}{\hbar}}$, onde A é uma constante arbitrária e E é a energia total do sistema proveniente do método de separação de variáveis.

inviável de ser resolvida para sistemas que não os hidrogenóides[3]. Assim, o uso de certas aproximações se faz necessário. Em geral, existem duas maneiras distintas de abordar o problema. Uma delas consiste em "simplificar" o hamiltoniano, ou seja, utilizar sistemas modelo que consigam descrever as propriedades fundamentais do sistema de interesse. O modelo de Hubbard e o modelo de Heisenberg são exemplos desse tipo de abordagem. A outra maneira, a qual tem sido utilizada neste trabalho, consiste em buscar aproximações para a solução do problema mas mantendo as equações fundamentais tão complexas quanto possível. Dentro desta última abordagem, a primeira simplificação a ser feita é a aproximação de Born-Oppenheimer.

3.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer (BORN; OPPENHEIMER, 1927) consiste em desacoplar o movimento eletrônico do movimento nuclear. Como a massa dos núcleos é muito maior do que a massa dos elétrons[4], suas velocidades são sempre muito menores do que as velocidades eletrônicas e, assim, para os elétrons é como se os núcleos estivessem fixos, ao passo que para os núcleos é como se os elétrons estivessem sempre no seu estado fundamental, ou seja, o movimento eletrônico ocorre quase que instantaneamente frente às mudanças nas posições nucleares[5]. A questão que surge neste ponto é: como estes problemas serão tratados? O problema eletrônico deve necessariamente ser abordado do ponto de vista quântico enquanto que a dinâmica dos núcleos, dependendo do sistema físico em consideração, pode ser tratada classicamente ou quanticamente. O problema nuclear, quando resolvido do ponto de vista clássico, pode ser tratado de duas formas distintas: (i) como um problema estacionário, conhecido como otimização da geometria, que consiste em determinar, por meio de métodos iterativos, qual a configuração de núcleos fixos que minimiza a energia total do sistema ou (ii) como um problema dinâmico, em que as equações clássicas do movimento, são integradas numericamente para gerar trajetórias

[3]Sistemas formados por um núcleo e um elétron, ou seja, um sistema de dois corpos.

[4]Os núcleos são da ordem de $\approx 10^3$ a 10^5 vezes mais pesados que os elétrons.

[5]A aproximação de Born-Oppenheimer pode falhar em casos como por exemplo, em que existe um acoplamento forte entre os estados eletrônicos e as vibrações coletivas da rede cristalina.

físicas reais no espaço de fase. Esta abordagem é conhecida como dinâmica molecular de primeiros princípios.

Por outro lado, resolver o problema nuclear do ponto de vista quântico significa resolver o problema eletrônico para núcleos fixos e, a partir da energia total do sistema, resolver a equação de Schrödinger nuclear.

3.2.1 Tratamento do problema eletrônico

Fazendo uso da aproximação de Born-Oppenheimer (BO), o problema eletrônico de interesse pode ser pensado como um conjunto de N elétrons que interagem entre si e estão sujeitos a um potencial externo de M núcleos fixos. Assim, o primeiro termo do hamiltoniano (3.3) é nulo e o último é uma constante, de tal forma que o hamiltoniano eletrônico passa a ser dado pela seguinte expressão:

$$\hat{H}_e = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2}\sum_{i=1}^{N}\frac{\nabla^2_{\mathbf{r}_i}}{m_e}}_{\hat{T}} \underbrace{+\frac{1}{8\pi\epsilon_0}\sum_{i=1}^{N}\sum_{\substack{j=1\\ i\neq j}}^{N}\frac{e^2}{|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j|}}_{\hat{U}} \underbrace{-\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\sum_{\alpha=1}^{M}\sum_{i=1}^{N}\frac{e^2 Z_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha-\mathbf{r}_i|}}_{\hat{V}}, \tag{3.4}$$

e a equação a ser resolvida passa a ser:

$$\hat{H}_e(\{\mathbf{r}_i\};\{\mathbf{R}_\alpha\})\Psi_e(\{\mathbf{r}_i\};\{\mathbf{R}_\alpha\}) = E_e(\{\mathbf{R}_\alpha\})\Psi_e(\{\mathbf{r}_i\};\{\mathbf{R}_\alpha\}), \tag{3.5}$$

onde o conjunto de coordenadas nucleares $\{\mathbf{R}_\alpha\}$ são parâmetros (e não variáveis) para o problema eletrônico, ou seja, para diferentes arranjos nucleares, a função de onda eletrônica é uma função diferente das coordenadas eletrônicas com diferentes autovalores.

A energia total do sistema para uma determinada configuração nuclear deve levar em consideração o termo constante da repulsão coulombiana núcleo-núcleo:

$$E_T(\{\mathbf{R}_\alpha\}) = E_e(\{\mathbf{R}_\alpha\}) + \frac{1}{8\pi\epsilon_0}\sum_{\alpha=1}^{M}\sum_{\substack{\beta=1\\ \alpha\neq\beta}}^{M}\frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha-\mathbf{R}_\beta|}. \tag{3.6}$$

Embora a aproximação de BO tenha tornado o problema atômico muito mais simples que o original, a solução da equação (3.5) ainda é bastante complexa. A interação coulombiana $\hat{U}$ acopla o movimento eletrônico levando a um problema de muitos corpos que ainda é bastante difícil de ser tratado. Nesse sentido, a busca por abordagens capazes de descrever de modo satisfatório o problema de muitos elétrons, tem se tornado uma preocupação constante desde a descoberta da mecânica quântica. Embora muitos avanços tenham sido feitos, um formalismo exato ainda não existe.

Uma das maneiras de resolver o problema eletrônico é através do método Hartree-Fock (HF) (FOCK, 1930; HARTREE, 1928; SLATER, 1930), onde a função de onda eletrônica é escrita como um produto antissimétrico de orbitais de partícula única, conhecido como determinante de Slater[6]. O maior problema na utilização do método HF é que a correlação eletrônica, ou seja, o movimento correlacionado dos elétrons, não é levada em consideração, pois um único determinante de Slater não é capaz de incorporar tal efeito (SZABO; OSTLUND, 1986). Por outro lado, a interação dos elétrons devido ao seu *spin*, conhecida como interação de troca, é tratada de forma exata. Métodos pós HF, tais como a interação de configurações (HEAD-GORDON *et al.*, 1994) e a teoria de perturbação de Møller-Plesset (MØLLER; PLESSET, 1934) buscam corrigir as deficiências desse método, entretanto, são muito custosos computacionalmente.

A teoria do funcional da densidade (DFT - *Density Functional Theory*) (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965), a qual será descrita na próxima seção e que foi utilizada para o desenvolvimento desse trabalho, oferece uma abordagem diferenciada para o tratamento do problema. Como o próprio nome sugere, a densidade eletrônica passa a ser a quantidade fundamental relevante ao invés da função de onda. A vantagem em sua utilização está no fato de a densidade ser uma quantidade física mensurável e dada por uma função real de somente três variáveis espaciais. Além disso, tanto a interação de troca como a correlação eletrônica podem ser tratadas dentro deste formalismo.

Por questões de simplicidade, a partir de agora adotaremos unidades atômicas, escolhidas de modo que:

---

[6]
$$\Psi_e^{HF}(\{\mathbf{x}_i\};\{\mathbf{R}_\alpha\}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{x}_1) & \psi_1(\mathbf{x}_2) & \dots & \psi_1(\mathbf{x}_N) \\ \psi_2(\mathbf{x}_1) & \psi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \psi_2(\mathbf{x}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\mathbf{x}_1) & \psi_N(\mathbf{x}_2) & \dots & \psi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}$$

$(\{\mathbf{x}_i\}) = (\{\mathbf{r}_i\};\sigma_{\uparrow\downarrow})$ condensa os graus de liberdade espaciais e de *spin*

$$\hbar = e = m_e = 4\pi\epsilon_0 = 1. \tag{3.7}$$

3.2.1.1 Teoria do funcional da densidade

A teoria do funcional da densidade, como mencionado anteriormente, resolve o problema de muitos elétrons considerando que todas as informações sobre o sistema podem ser obtidas através da densidade eletrônica. Atualmente, a DFT tem se mostrado o método mais bem sucedido em cálculos de estrutura eletrônica devido à sua alta eficiência computacional juntamente com os bons resultados fornecidos. Ela foi estabelecida a partir de dois trabalhos, um de Hohenberg e Kohn em 1964 (HOHENBERG; KOHN, 1964) e outro de Kohn e Sham em 1965 (KOHN; SHAM, 1965), embora o ponto de partida para o seu desenvolvimento tenha sido o método de Thomas-Fermi da década de 20 (FERMI, 1927; THOMAS, 1927), um dos primeiros métodos propostos para resolver problemas de muitos elétrons. Sua importância para a formulação da DFT se deve ao fato de que foi neste método que surgiu a ideia de se escrever a energia do sistema em termos da densidade eletrônica[7].

3.2.1.1.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn

Teorema 1: *O potencial externo $\hat{V}(\mathbf{r})$ sentido pelos elétrons é determinado de maneira unívoca pela densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$.*

[7]Na aproximação de Thomas-Fermi, a energia cinética dos elétrons é aproximada pela energia cinética de um gás de elétrons homogêneo, ou seja:

$$T_e^{TF}[\rho] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

A partir deste teorema, cuja demonstração encontra-se no Apêndice A, fica estabelecido que a energia do estado fundamental é um funcional[8] único da densidade eletrônica do estado fundamental, ou seja:

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + U[\rho_0] + V[\rho_0] \tag{3.8}$$

ou

$$E_0[\rho_0] = F_{HK}[\rho_0] + \int \rho_0(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \tag{3.9}$$

onde F_{HK} é o funcional de Hohenberg-Kohn que é um termo universal válido para qualquer sistema eletrônico, uma vez que ele não depende das coordenadas nucleares do potencial externo.

Teorema 2: *A qualquer densidade tentativa* $\rho(\mathbf{r}) \neq \rho_0(\mathbf{r})$ *corresponde uma energia* $E[\rho(\mathbf{r})]$, *tal que* $E[\rho(\mathbf{r})] \geq E_0[\rho_0(\mathbf{r})]$.

Esse segundo teorema (Apêndice A) garante que a minimização de $E[\rho]$ com respeito à variações da função densidade ρ, leva à determinação da densidade e energia exatas do estado fundamental do sistema.

[8]Sem levar em consideração o rigor matemático que está envolvido, um funcional é uma função que depende de uma função. Da mesma forma que uma função depende de uma variável, ou seja, a função $f(x)$ depende da variável x, um funcional pode ser escrito de uma forma geral como

$$F[f] = \int g(f(x))\ dx,$$

onde $g(x)$ é uma função bem definida.

O diferencial de um funcional é a parte da diferença $F[f + df] - F[f]$ que depende linearmente de df:

$$\delta F = \int (\delta F[f]/\delta f(x)) \delta(x - x') dx',$$

onde $\delta F[f]/\delta f(x)$ é a derivada funcional de F com respeito a f no ponto x.

3.2.1.1.2 Equações de Kohn-Sham

Como visto na seção anterior, os teoremas de HK prevêem a existência de uma densidade eletrônica, $\rho_0(\mathbf{r})$, capaz de fornecer a energia total do estado fundamental do sistema, E_0. Contudo, estes teoremas não apontam nenhum caminho para a construção do funcional que gera E_0 a partir de $\rho_0(\mathbf{r})$. Além disso, não existe uma expressão exata que relacione a energia cinética com a densidade eletrônica. Por outro lado, um sistema de elétrons não interagentes é exatamente descrito por uma função de onda antissimétrica do tipo determinante de Slater, construída a partir de orbitais de partícula única. Nesse contexto, Kohn e Sham (KS), em 1965, desenvolveram um formalismo onde o sistema de elétrons interagentes é mapeado através de um sistema de elétrons que não interagem entre si, mas que está sujeito a um potencial externo tal que a densidade eletrônica para o estado fundamental desse sistema seja a mesma do sistema interagente. Com isso, a equação de N elétrons (3.5) é transformada em N equações de um elétron e o problema de como tratar o termo da energia cinética é resolvido.

Dentro do formalismo proposto por KS, a energia cinética $\hat{T}$ é dividida em duas partes: uma delas representa a energia cinética de um gás de partículas não interagentes $\hat{T}_s$ e a outra descreve a energia de correlação dinâmica $\hat{V}_c$. O potencial elétron-elétron $\hat{U}$, por sua vez, também pode ser escrito como a soma de dois termos: $\hat{V}_H$ e $\hat{V}_x$, onde o primeiro termo descreve a interação coulombiana entre os elétrons, também chamado de potencial de Hartree e o segundo, a interação de troca e os efeitos de correlação contidos em $\hat{U}$.

Com as considerações acima, a energia pode ser escrita como um funcional da densidade:

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T_s[\rho] + V_c[\rho] + V_H[\rho] + V_x[\rho] + V[\rho] \\ &= T_s[\rho] + V_{xc}[\rho] + \frac{1}{2}\int\int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int \rho(\mathbf{r})\hat{V}(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \end{aligned} \tag{3.10}$$

onde $V_{xc}[\rho] = V_x[\rho] + V_c[\rho]$ é o potencial de troca e correlação. A densidade eletrônica é obtida a partir dos orbitais de partícula única, ou seja:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad \text{com} \quad \rho(\mathbf{r}) \geq 0 \quad \forall \quad \mathbf{r}, \tag{3.11}$$

onde a soma é feita sobre todos os estados ocupados. O termo de energia cinética, $T_s[\rho]$, é dado pela expressão:

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \int \phi_i(\mathbf{r})^* \nabla^2_{\mathbf{r}_i} \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \tag{3.12}$$

O funcional de energia, dado pela equação (3.10), descreve um sistema de elétrons que não interagem entre si, uma vez que o termo de energia cinética descrito pela expressão (3.12) não corresponde à energia cinética do sistema real. Por outro lado, o termo de troca e correlação, $V_{xc}[\rho]$, passou a incorporar todos os termos desconhecidos do problema e, portanto, passa a ser a energia de interação mais difícil de ser tratada.

Uma vez que os termos do funcional de energia forem conhecidos, a densidade eletrônica do estado fundamental pode ser encontrada minimizando a expressão (3.10), sujeita à restrição de ortonormalidade dos orbitais $\phi_i(\mathbf{r})$, ou seja, $\int \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_j(\mathbf{r})\, d\,\mathbf{r} = \delta_{ij}$. Utilizando-se do método dos multiplicadores indeterminados de Lagrange e da equação (3.11), o problema se resume em encontrar os extremos de $\mathcal{L}[\rho]$ dado por:

$$\mathcal{L}[\rho] = E[\rho] - \sum_i \epsilon_i \int \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_j(\mathbf{r})\, d\,\mathbf{r}. \tag{3.13}$$

Para isso, faz-se $\frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \phi_i^*(\mathbf{r})} = 0$ e utilizando a regra da cadeia, obtém-se:

$$\frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \phi_i^*(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \phi_i^*(\mathbf{r})} + \left[\frac{\delta V[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta V_H[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}\right] \frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta \phi_i^*(\mathbf{r})} - \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) = 0. \tag{3.14}$$

Fazendo uso da definição de derivada funcional (página 41), os termos da expressão (3.14) são dados por:

$$\begin{aligned}
\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \phi_i^*(\mathbf{r})} &= -\frac{1}{2}\nabla^2_{\mathbf{r}_i}\phi_i(\mathbf{r}) \\
\frac{\delta V[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} &= \hat{V}(\mathbf{r}) \\
\frac{\delta V_H[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} &= \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \\
\frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta \phi_i^*(\mathbf{r})} &= \phi_i(\mathbf{r}).
\end{aligned} \tag{3.15}$$

Substituindo as respectivas derivadas da equação (3.15) na equação (3.14) obtemos:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2_{\mathbf{r}_i} + \hat{V}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}d\mathbf{r}' + \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})}\right]\phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\phi_i(\mathbf{r}). \tag{3.16}$$

A equação (3.16) é análoga à equação de Schrödinger de "uma partícula", sob a ação de um potencial efetivo dado por:

$$\hat{V}_{eff}(\mathbf{r}) = \hat{V}(\mathbf{r}) + \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}d\mathbf{r}'. \tag{3.17}$$

As expressões (3.11), (3.16) e (3.17) são conhecidas como as equações de Kohn-Sham. As funções $\phi_i(\mathbf{r})$ são os orbitais de Kohn-Sham e as energias ϵ_i são os autovalores de Kohn-Sham.

A equação (3.16) não pode ser resolvida sem o conhecimento da funções $\phi_i(\mathbf{r})$, pois para construir $\hat{V}_{eff}(\mathbf{r})$ é preciso saber $\rho(\mathbf{r})$ que depende de $\phi_i(\mathbf{r})$. Assim, trata-se de um problema de autoconsistência.

O procedimento correto para a determinação da densidade do estado fundamental é:

- propõe-se um valor inicial $\rho_i(\mathbf{r})$ para a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$;
- constrói-se o potencial efetivo $\hat{V}_{eff}(\mathbf{r})$ através da equação de Poisson;
- resolve-se a equação (3.16) determinando as funções $\phi_i(\mathbf{r})$;
- com as funções $\phi_i(\mathbf{r})$ determina-se uma nova densidade $\rho_N(\mathbf{r})$;
- compara-se a nova densidade com a densidade inicial, se $\rho_i(\mathbf{r}) \approx \rho_N(\mathbf{r})$ dentro de um determinado critério pré-estabelecido, então $\rho_N(\mathbf{r})$ é a densidade procurada, caso contrário, o ciclo recomeça utilizando uma mistura de $\rho_N(\mathbf{r})$ e $\rho_i(\mathbf{r})$ como o valor inicial e assim por diante até que a convergência seja alcançada.

Após a determinação autoconsistente de $\rho_0(\mathbf{r})$, a energia total do estado fundamental pode ser obtida a partir da equação (3.10), ou seja:

$$E[\rho_0] = \sum_{i=1}^{N}\epsilon_i - \frac{1}{2}\int\int \frac{\rho_0(\mathbf{r})\rho_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}d\mathbf{r}d\mathbf{r}' - \int \rho_0(\mathbf{r})\hat{V}_{xc}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + V_{xc}[\rho_0]. \tag{3.18}$$

Esta expressão mostra que a energia do estado fundamental não é simplesmente a soma dos autovalores de KS, de modo que estes, assim como as autofunções, não têm qualquer significado físico, salvo o autovalor do estado eletrônico mais alto ocupado, que corresponde à energia de ionização (CAPELLE, 2006). A equação (3.16), a partir da qual estas grandezas são calculadas, é uma equação do tipo Schrödinger auxiliar de uma única partícula, cuja utilidade é determinar as autofunções que permitem o cálculo da densidade eletrônica real do sistema no seu estado fundamental.

A teoria do funcional da densidade é uma abordagem formalmente exata. O problema, no entanto, diz respeito ao potencial efetivo a ser utilizado nas equações de Kohn-Sham, mais precisamente, ao termo de troca e correlação, o qual não tem uma forma conhecida e, portanto, aproximações para descrever este termo tornam-se necessárias.

3.2.1.1.3 Aproximações para o potencial de troca e correlação

A aproximação da densidade local (LDA - *Local Density Approximation*), é uma aproximação feita para o tratamento do termo de troca e correlação $V_{xc}[\rho]$, o qual contém todas as interações que não estão incorporadas nos demais termos.

Pela LDA, o funcional $V_{xc}[\rho]$ tem a seguinte forma:

$$V_{xc}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) v_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \tag{3.19}$$

onde $v_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ é a energia de troca e correlação por partícula de um gás homogêneo de elétrons com densidade $\rho(\mathbf{r})$.

Nessa aproximação, $v_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$, para um gás de elétrons interagentes com densidade $\rho(\mathbf{r})$ numa pequena região ao redor da posição $\mathbf{r}$, é suposta ser igual à energia de troca e correlação de um gás homogêneo de elétrons com a mesma densidade. Para entender a ideia básica da LDA, pode-se pensar que o sistema de interesse é dividido em pequenos volumes infinitesimais, de modo que, sobre cada um desses volumes a densidade de partículas possa ser considerada constante. A contribuição de cada um desses volumes para a energia de troca e correlação é igual à energia de troca e correlação de um volume idêntico preenchido por um gás homogêneo de elétrons com a mesma densidade do sistema

original.

O correspondente potencial de troca e correlação $\hat{V}_{xc}(\mathbf{r})$ é dado por:

$$\hat{V}_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} = v_{xc}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r})\frac{\delta[v_{xc}(\rho(\mathbf{r}))]}{\delta\rho(\mathbf{r})}. \tag{3.20}$$

Nas expressões (3.19) e (3.20), a função $v_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ pode ser tratada separadamente, ou seja, $v_{xc}(\rho(\mathbf{r})) = v_x(\rho(\mathbf{r})) + v_c(\rho(\mathbf{r}))$. A contribuição do termo de troca é bem conhecida e dada por:

$$v_x(\rho(\mathbf{r})) = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}\rho^{1/3}, \tag{3.21}$$

que, em termos do raio de Wigner, r_s, fica:

$$v_x(\rho(\mathbf{r})) = -\frac{3}{4}\left(\frac{9}{4\pi^2}\right)^{1/3}\frac{1}{r_s} = -\frac{0,458}{r_s}, \tag{3.22}$$

que é a energia de troca para uma gás de elétrons homogêneo.

O termo de correlação é mais complexo e não pode ser determinado exatamente nem mesmo para este caso. De qualquer forma, é bastante usada a parametrização de Perdew e Zunger (PERDEW; ZUNGER, 1981), construída a partir dos resultados obtidos em cálculos de Monte Carlo Quântico por Ceperley e Alder (CEPERLEY; ALDER, 1980) para um gás de elétrons homogêneo:

$$v_c(\rho(\mathbf{r})) = \begin{cases} 0,0311\,\ln r_s - 0,0480 + 0,0020\,r_s\,\ln r_s - 0,00116\,r_s & r_s \leq 1 \\ -0,1423[1 + 1,0529\sqrt{r_s} + 0,3334\,r_s]^{-1} & r_s > 1. \end{cases}$$

A princípio pode-se pensar que esta é uma aproximação válida somente para sistemas onde a densidade eletrônica não varia muito, porém, ela descreve de maneira satisfatória sistemas atômicos e moleculares onde a densidade varia rapidamente com a posição. Uma explicação plausível para este sucesso está relacionada ao fato de que as ligações químicas entre os átomos nas móleculas e nos sólidos ocorrem na região das "caudas" das funções de onda atômicas, onde a densidade de carga eletrônica varia pouco.

Em geral, esta aproximação para o termo de troca e correlação: (i) superestima as energias de ligação e dissociação em moléculas e sólidos e de ionização em átomos, com erros que podem variar de 10 a 20%; (ii) subestima o *gap* de energia em até 50% ou mais

em materiais semicondutores e isolantes; e (iii) subestima as distâncias de ligação entre 1 e 3%.

A aproximação da densidade local pode ser generalizada de forma a incluir o spin (LSDA - *Local Spin Density Approximation*) e, então, a expressão (3.19) passa a ser:

$$V_{xc}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int (\rho_\uparrow(\mathbf{r}) + \rho_\downarrow(\mathbf{r}))v_{xc}(\rho_\uparrow(\mathbf{r}), \rho_\downarrow(\mathbf{r}))d\mathbf{r}. \tag{3.23}$$

Se a densidade de carga do sistema for fortemente não uniforme, a energia de troca e correlação calculada, usando a densidade de um gás de elétrons uniforme, pode não ser uma boa escolha. Uma forma de melhorar a LDA é fazer com que a contribuição de v_{xc} de cada volume não dependa somente da densidade local, mas também do gradiente da densidade. Esta aproximação é chamada de aproximação do gradiente generalizado (GGA - *Generalized Gradient Approximation*). Neste caso, $V_{xc}[\rho]$ é escrito da seguinte maneira:

$$V_{xc}[\rho, \nabla\rho] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))d\mathbf{r}, \tag{3.24}$$

onde $f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))$ é uma função qualquer da densidade e do gradiente da densidade.

O correspondente potencial de troca e correlação $\hat{V}_{xc}(\mathbf{r})$ dentro da aproximação GGA é dado por:

$$\hat{V}_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta V_{xc}[\rho, \nabla\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta[f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))]}{\delta\rho(\mathbf{r})} - \nabla\left(\frac{\delta[f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))]}{\delta\nabla\rho(\mathbf{r})}\right). \tag{3.25}$$

Diferentemente da LDA, esta aproximação depende da escolha de $f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))$ de modo que diferentes parametrizações levam a funcionais diferentes. Os mais usados em química quântica costumam ser ajustados por algum conjunto de dados experimentais, sendo chamados de semi-empíricos. Na física, por outro lado, os funcionais mais utilizados baseiam-se em vínculos e limites assintóticos exatos. No nosso trabalho utilizamos a aproximação GGA parametrizada por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996), que foi construída de tal forma a satisfazer condições energeticamente significantes[9]. O funcional de troca PBE é dado pela expressão:

$$V_x^{PBE}[\rho, \nabla\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v_x(\rho(\mathbf{r}))F_x^{PBE}(s)d\mathbf{r}, \tag{3.26}$$

[9]A aproximação PBE é uma simplificação da aproximação GGA parametrizada por Perdew e Wang, conhecida como PW91 (PERDEW; WANG, 1992).

onde

$$F_x^{PBE}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu s^2}{\kappa}} \tag{3.27}$$

é conhecido como fator de intensificação, o qual descreve os efeitos associados a não homogeneidade da densidade eletrônica, uma vez que ele depende da quantidade s, que por sua vez relaciona-se com o gradiente da densidade através da expressão:

$$s(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{2k_F\rho(\mathbf{r})}, \tag{3.28}$$

onde k_F é vetor de onda de Fermi:

$$k_F(\mathbf{r}) = (3\pi^2\rho(\mathbf{r}))^{\frac{1}{3}}. \tag{3.29}$$

Na expressão (3.27), $\kappa = 0,804$ e $\mu = \frac{\beta\pi^2}{3}$, onde $\beta = 0,066725$.

O funcional de correlação PBE, no qual a polarização de spin pode ser incluída, é dado pela seguinte equação:

$$V_c^{PBE}[\rho, \nabla\rho] = \int \rho(\mathbf{r})[v_c(\rho(\mathbf{r})) + H_c^{PBE}(r_s, t)]d\mathbf{r}, \tag{3.30}$$

onde

$$H_c^{PBE}(r_s, t) = \gamma \ln\left[1 + \frac{\beta}{\gamma}t^2\left(\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2t^4}\right)\right], \tag{3.31}$$

com

$$\gamma = \frac{1 - \ln 2}{\pi^2}, \quad A(r_s) = \frac{\beta}{\gamma}\frac{1}{\left(\gamma e^{-\frac{v_c}{\gamma}} - 1\right)}, \quad t(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{2k_s\rho(\mathbf{r})} \quad \text{e} \quad k_s = \sqrt{\frac{4k_F}{\pi}}, \tag{3.32}$$

onde A é um parâmetro que depende de r_s, t está relacionado com o gradiente da densidade e k_s é o número de onda de Thomas-Fermi.

Em geral, embora não de forma sistemática, os funcionais GGAs, quando comparados com o funcional LDA, melhoram a descrição das energias de dissociação, constantes de rede de metais alcalinos e de transição e comprimentos/ângulos de ligação. Entretanto, a subestimação do *gap* de energia não é corrigida e nem sequer melhorada com o uso da

aproximação do gradiente da densidade.

Além dos funcionais LDA e GGAs existem os chamados funcionais híbridos, que misturam a troca e correlação de funcionais LDA/GGA e a troca exata de Hartree-Fock, em geral ajustando dados experimentais. Um exemplo de funcional híbrido bastante utilizado atualmente é o B3LYP (BECKE, 1993; LEE; YANG; PARR, 1988). Funcionais que incluem informações sobre o laplaciano e o gradiente da densidade, além da própria densidade eletrônica, são conhecidos como funcionais meta-GGAs (VIEIRA, 2010).

A procura por funcionais cada vez mais precisos e ainda de praticidade computacional para descrever o funcional de troca e correlação constitui um dos principais desafios no desenvolvimento atual da DFT (HAAS *et al.*, 2010; PEDROZA; DA SILVA; CAPELLE, 2009). Em geral, o maior problema dentro do formalismo da DFT está relacionado ao chamado erro de autointeração (SIE - *Self Interaction Error*), segundo o qual a energia de autointeração de funcionais aproximados não se cancela em sistemas com uma partícula, mantendo uma interação espúria da partícula consigo mesma. Alguns funcionais modernos são construídos considerando correções de autointeração enquanto que outros são construídos levando em conta a eliminação do SIE.

3.2.1.1.4 Resolução das equações de Kohn-Sham

- Funções de base, condições periódicas de contorno e amostragem do espaço recíproco

As equações de Kohn-Sham permitem obter, na prática, a solução do problema de muitos elétrons. Para isso, no entanto, é necessário expandir os orbitais de KS em uma determinada base conhecida, ou seja:

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{m=1}^{L} c_{mi}\phi_m(\mathbf{r}), \tag{3.33}$$

onde $\phi_m(\mathbf{r})$ são as funções de base e c_{mi} são os coeficientes da expansão.

Para se determinar as propriedades de um sólido, por exemplo, a natureza infinita do sistema deve ser levada em consideração, ou seja, infinitas funções de onda devem

ser calculadas e, como elas estendem-se sobre todo o espaço, uma base infinita deve ser utilizada na expressão (3.33). Se o sistema é periódico ou alguma periodicidade pode ser identificada, então é possível utilizar condições periódicas de contorno para resolver o problema.

A utilização de condições periódicas de contorno e, portanto, do teorema do Bloch (ASHCROFT; MERMIN, 1976), transforma o problema de se determinar um número infinito de funções de onda num problema de determinação de um número finito de funções de onda para um número infinito de pontos $\mathbf{k}$. Assim, é conveniente identificar cada orbital cristalino com um índice $\mathbf{k}$ para o qual o orbital cristalino pertence e com um índice n para representar o número de estados, para cada $\mathbf{k}$, na primeira zona de Brillouin. Com isso, a função de onda $\phi_i(\mathbf{r})$ da expressão (3.33) pode ser escrita como funções de Bloch, ou seja:

$$\phi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}.\mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \tag{3.34}$$

onde $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ é uma função que possui a mesma periodicidade da rede cristalina:

$$u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \tag{3.35}$$

onde $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$ é o vetor translação da rede cristalina.

A princípio, $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ pode ser expandida em qualquer conjunto de funções de base desde que esta satisfaça a condição imposta em (3.35), de tal forma que $\phi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}.\mathbf{R}}\phi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$.

A escolha natural de funções de base para expandir $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ são ondas planas uma vez que estas satisfazem o teorema de Bloch, ou seja:

$$u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{n,\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}.\mathbf{r}}, \tag{3.36}$$

de tal forma que a expressão (3.34) passa a ser escrita como:

$$\phi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}).\mathbf{r}}, \tag{3.37}$$

onde $\mathbf{G} = l_1\mathbf{b}_1 + l_2\mathbf{b}_2 + l_3\mathbf{b}_3$ são os vetores da rede recíproca.

Substituindo (3.37) em (3.16) obtém-se uma equação secular para os coeficientes

$c_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}}$. O problema agora consiste em determinar este conjunto de coeficientes de tal forma a minimizar a energia total do sistema.

A densidade eletrônica passa então a ser escrita da seguinte maneira:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2 = 2\sum_n \int_{ZB} |\phi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2, \tag{3.38}$$

onde o somatório se dá sobre todos os estados ocupados e a integral deve ser calculada sobre infinitos pontos $\mathbf{k}$ na zona de Brillouin.

Para determinar a densidade eletrônica dada pela expressão (3.38), duas dificuldades devem ser superadas. A primeira delas está associada ao fato de que, em princípio, $\phi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ deve ser calculada a partir de uma soma sobre infinitos valores de $\mathbf{G}$, conforme a equação (3.37). No entanto, esta soma pode ser realizada sobre um conjunto finito de vetores de onda ($\mathbf{G} < \mathbf{G}_c$), desde que se admita que a energia total do sistema seja obtida com uma precisão pré-definida. Na prática, somente funções de onda com energia cinética menor do que uma certa energia de corte são empregadas na base, ou seja:

$$\frac{\hbar^2}{2m}|\mathbf{k}+\mathbf{G}|^2 < E_c. \tag{3.39}$$

Desta forma, a expressão (3.37) passa a ser escrita como:

$$\phi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}<\mathbf{G}_c} c_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}).\mathbf{r}}. \tag{3.40}$$

A segunda dificuldade diz respeito ao fato de que uma integral sobre um número infinitos de pontos $\mathbf{k}$ na zona de Brillouin deve ser calculada. Esta dificuldade é resultado do uso do teorema de Bloch que, conforme mencionado acima, transforma o problema de calcular um número infinito de funções de onda no cálculo de um número finito de funções de onda em um conjunto infinito de pontos $\mathbf{k}$. No entanto, como as funções de onda em pontos $\mathbf{k}$ próximos uns dos outros são muito parecidas, é possível representar as funções de onda sobre uma região no espaço $\mathbf{k}$ por funções de onda em um único ponto $\mathbf{k}$. Assim, os estados eletrônicos podem ser determinados por um número finito de pontos $\mathbf{k}$ na zona de Brillouin e a integral na equação (3.38) passa a ser soma ponderada sobre alguns pontos, chamados de pontos especiais:

$$\frac{1}{\Omega}\int_{ZB} \Rightarrow \sum_{\mathbf{k}} w_{i\mathbf{k}}. \tag{3.41}$$

Cada um desses pontos é multiplicado por um fator que está relacionado com o volume da célula no espaço recíproco (Ω) o qual este ponto representa. Quanto maior o número de pontos $\mathbf{k}$, menor é o erro introduzido no cálculo. A geometria e o tamanho da célula unitária também influenciam no número de pontos $\mathbf{k}$ a ser utilizado na soma da expressão (3.41). Se a célula unitária no espaço real for grande, poucos pontos $\mathbf{k}$ podem ser usados, uma vez que sua célula no espaço recíproco é pequena.

Um dos métodos mais conhecidos para a determinação desses pontos $\mathbf{k}$ é o método de Monkhorst-Pack (MONKHORST; PACK, 1976). Neste método, a determinação dos pontos especiais na zona de Brillouin é feito através de uma sequência x de números definidos por:

$$u_\alpha = \frac{2\alpha - x - 1}{2x}, \text{ com } \alpha = 1, 2, ..., x. \tag{3.42}$$

Estes números definem um conjunto de x^3 pontos $\mathbf{k}$ como:

$$\mathbf{k}_{fgh} = u_f\mathbf{b}_1 + u_g\mathbf{b}_2 + u_h\mathbf{b}_3, \tag{3.43}$$

com $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$ e $\mathbf{b}_3$ são os vetores da rede recíproca.

O conjunto de pontos gerados de acordo com o método de Monkhorst-Pack forma um *grid* na zona de Brillouin onde cada ponto possui um peso igual a 1. Se pontos deste *grid* estiverem fora da primeira zona, pontos equivalentes dentro dela são escolhidos. Caso algum desses pontos seja igual a algum outro ponto já escolhido, este passa a ter um peso maior do que 1. Os pontos são normalizados de modo que $\sum_i w_i = 1$.

Com as simplicações discutidas acima, a densidade eletrônica passa a ser dada por:

$$\rho(\mathbf{r}) = 2\sum_n \sum_{\mathbf{k}}^{SP} w_{i\mathbf{k}} |\phi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2, \tag{3.44}$$

com $\phi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ dada pela equação (3.40).

Uma base de ondas planas apresenta a vantagem de ser bastante simples e fácil de ser implementada computacionalmente, já que é controlada por um único parâmetro,

a energia de corte dada pela expressão (3.39). Além disso, ela não introduz erros de superposição de base[10] (BOYS; BERNARDI, 1970). No entanto, como as bases de ondas planas não privilegiam regiões do espaço (não são bases localizadas, ou seja, não são centradas em pontos específicos do espaço), quando uma periodicidade artificial é introduzida para descrever um determinado sistema, como nanotubos e nanofios que possuem simetria translacional somente em uma direção, é preciso incluir na célula, que contém a unidade periódica mínima do sistema, uma região de vácuo para se suprimir a periodicidade onde esta não deve existir. Esta região deve ser grande o bastante para evitar a ocorrência de interações entre os átomos das células vizinhas.

- Método *Projector Augmented Wave*

A descrição de um sistema usando a DFT, envolve basicamente dois tipos de aproximações nos cálculos. A primeira delas foi descrita na seção 3.2.1.1.3, a qual diz respeito ao tratamento que é dado ao termo de troca e correlação. A segunda aproximação envolve os métodos para resolver as equações de Kohn-Sham. Os diferentes métodos estão baseados nos seguintes fatos: (i) na região atômica próxima do núcleo, a energia cinética dos elétrons é alta, e portanto suas funções de onda oscilam rapidamente. Assim, o número de ondas planas necessárias para reproduzir tais oscilações inviabilizam, em geral, a utilização desta base. Entretanto, a forte atração desses elétrons pelo núcleo atômico faz com que mudanças no ambiente químico tenham pouco efeito na forma das funções de onda eletrônicas, sugerindo um tratamento menos rigoroso a estes elétrons; (ii) na região onde ocorrem as ligações químicas de fato, a situação é oposta. A energia cinética dos elétrons é pequena e suas funções de onda são suaves fazendo com que ondas planas sejam uma base ideal para descrever tais estados. Contudo, as funções de onda desses elétrons dependem fortemente do ambiente no qual o sistema está inserido e, portanto, uma boa descrição das propriedades do material requer um tratamento acurado para esta região atômica.

Combinando as ideias descritas acima, estratégias para solucionar as equações KS foram sendo elaboradas e melhoradas com o decorrer do tempo. De um modo geral, os métodos são divididos em dois grupos: os métodos de pseudopotenciais (PS) e os métodos

[10]BSSE - *Basis Set Superposition Error* diz respeito ao erro que é introduzido em cálculos de propriedades moleculares que utilizam funções de base finitas.

de ondas aumentadas (AW - do inglês *Augmented Waves*). Enquanto que no primeiro, somente os elétrons mais afastados do núcleo atômico são considerados explicitamente no cálculo, no segundo todos os elétrons do sistema podem ser tratados e, se este for o caso, estes métodos são chamados de métodos AE (*All Electrons*).

Os métodos AW baseiam-se nas ideias introduzidas por Slater em 1937 (SLATER, 1937). Nestes métodos, conforme ilustrado na figura 3.1, o cristal é dividido em duas regiões: (I) esferas (não sobrepostas) centradas nos sítios atômicos e (II) região intersticial. Em I, a função de onda oscila fortemente e, para descrever esta característica nodal, é conveniente expandir os orbitais de Kohn-Sham em termos de uma base localizada. Na região intersticial, por outro lado, as funções de onda variam suavemente de tal forma que elas podem ser descritas convenientemente em termos de uma expansão em ondas planas. Assim, a função de onda total será uma combinação de funções localizadas próximas aos núcleos e funções envelope na região intersticial, devendo ser contínua na interface entre as duas regiões.

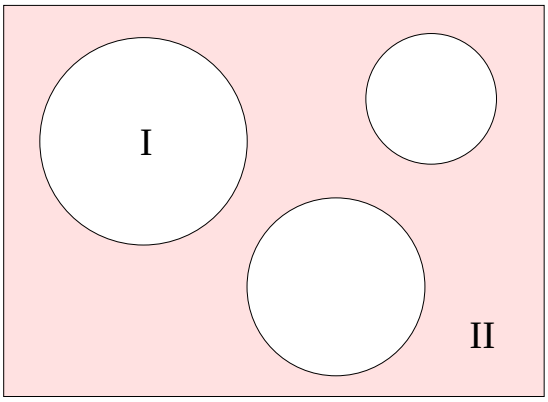

Figura 3.1: Imagem representativa de como o cristal é dividido em duas regiões nos métodos AW. As esferas brancas representam a região ao redor do núcleo, muitas vezes chamadas, por questões históricas, de esferas *muffin-tins*. As regiões rosas ao redor das esferas representam o interstício ou região intersticial.

Os métodos de pseudopotenciais, cujas ideias foram introduzidas por Herring em 1940 (HERRING, 1940), consiste em substituir o potencial real sentido pelos elétrons devido aos núcleos, por um potencial efetivo suave. Neste método, pressupõe-se que os elétrons do sistema possam ser divididos em dois grupos: elétrons de caroço e elétrons de valência. Os elétrons de caroço são aqueles que estão fortemente ligados ao núcleo

participando muito pouco nas ligações e reações químicas. Estes elétrons, juntamente com o núcleo, formam o que é chamado de caroço iônico. Os elétrons de valência, por outro lado, são aqueles localizados na região mais externa da camada eletrônica e, portanto, responsáveis diretamente pela maioria das propriedades físicas e químicas do material. Com esta separação, o potencial a que os elétrons de valência estão submetidos pode ser pensado como um potencial mais suave, já que os elétrons de caroço blindam o potencial nuclear.

Um pseudopotencial é construído de tal forma que ele seja suave mas continue reproduzindo o potencial coulombiano real a partir de um dado raio, denominado de raio de corte r_c. De forma similar, as pseudofunções de onda devem ser suaves e sem nós na região próxima do núcleo e devem coincidir com as funções de onda reais, além do raio de corte. A figura 3.2 ilustra esquematicamente uma pseudofunção de onda (pseudopotencial) e a correspondente função de onda real (potencial real).

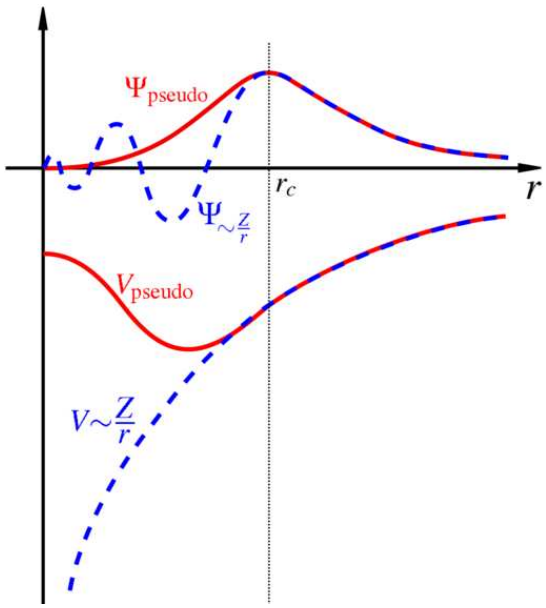

Figura 3.2: Esquema comparativo entre uma função de onda com todos os elétrons (linha tracejada) e a pseudofunção de onda (linha sólida) e entre o potencial real (linha tracejada) e o pseudopotencial (linha sólida) (ROSSATO, 2009).

O método de pseudopotenciais simplifica de maneira significativa os cálculos de estrutura eletrônica, pois os elétrons de caroço não são tratados explicitamente no processo

autoconsistente de resolução das equações de Kohn-Sham. Para a maioria dos elementos da tabela periódica, o erro introduzido no cálculo pelo uso desse método é bem menor que o erro introduzido na aproximação para o potencial de troca e correlação. No entanto, quando os estados de caroço têm uma distribuição espacial grande ou não são fortemente ligados ao núcleo, o uso de pseudopotenciais não é satisfatório. Estes estados difícieis de serem tratados via pseudopotencial são chamados de estados de semicaroço. Algumas vezes, os problemas introduzidos pelos estados de semicaroço podem ser contornados com o aumento do raio de corte (em geral, o raio de corte é definido nas proximidades do último máximo da função de onda de todos os elétrons), o que geralmente compromete sua transferibilidade, ou seja, sua validade em ambientes químicos diferentes do caso atômico. Outra maneira de tratar estes estados é usar a chamada correção de caroço introduzida por Louie, Froyen e Cohen (LOUIE; FROYEN; COHEN, 1982).

O método *Projector Augmented Wave* (PAW) foi desenvolvido por Peter Blöchl em 1994 (BLÖCHL, 1994), com a proposta de ser um dos métodos mais precisos em cálculos de estrutura eletrônica via DFT e altamente eficiente do ponto de vista computacional. Seu formalismo é um tanto distinto dos métodos descritos acima, pois ele combina as vantagens numéricas dos métodos de pseudopotenciais enquanto mantém informações sobre o comportamento nodal correto das funções de onda dos elétrons de valência, assim como nos métodos AW. Na verdade, ele é um método AW exatamente como descrito anteriormente, mas utiliza pseudofunções de onda para facilitar os procedimentos numéricos tal como nos métodos de pseudopotenciais.

A ideia central do método PAW é obter a função de onda AE $|\Psi_n\rangle$[11], com fortes oscilações nas proximidades dos núcleos atômicos, a partir de uma função suave e computacionalmente adequada: uma função de onda PS, $|\tilde{\Psi}_n\rangle$[12]. Isto é feito por uma transformação linear, que recupera o caráter nodal de $|\Psi_n\rangle$, na região definida por uma esfera centrada em cada átomo com raio r_c[13], ou seja:

$$|\Psi_n\rangle = \hat{T}|\tilde{\Psi}_n\rangle, \tag{3.45}$$

onde n é o índice de banda.

[11] AE refere-se ao fato de que estas funções de onda mantém as características nodais nas proximidades do núcleo atômico. O termo não deve ser confundido com uma função de onda de muitos elétrons.

[12] As pseudofunções serão identificadas por um ˜ (til).

[13] A região dentro das esferas é comumente chamada de *augmentation region*. O raio de corte dessas esferas são definidos de tal forma que estas não se sobrepõem

Com esta transformação, as funções de onda PS podem ser expandidas em funções de base convenientes, ondas planas por exemplo, e todas as propriedades físicas do sistema podem ser obtidas depois que as funções de onda AE forem reconstruídas.

A transformação $\hat{T}$ é obtida explicitamente expandindo a função $|\Psi_n\rangle$ em ondas parciais $|\phi_i^a\rangle$ relativas a todos os elétrons e obtidas para cada átomo do sistema pela solução da equação radial de Schrödinger e tomando $|\tilde{\Psi}_n\rangle$ em termos de ondas parciais suavizadas $|\tilde{\phi}_i^a\rangle$, construídas de tal forma que sejam iguais à $|\phi_i^a\rangle$ para $r > r_c$. O índice a especifica o sítio atômico e o índice i especifica três índices: os índices de momento angular (l, m) e um índice que diferencia as ondas parciais com o mesmo número quântico de momento angular no sítio atômico. Esta transformação é definida pela soma do operador identidade com o operador das contribuições atômicas locais, representadas por $\hat{T}_a$:

$$\hat{T} = 1 + \sum_a \hat{T}_a. \tag{3.46}$$

Cada contribuição local $\hat{T}_a$ atua somente dentro da esfera que envolve o átomo, de tal forma que as funções de onda AE e PS devem coincidir na região intersticial. Estes termos são definidos para cada esfera atômica individualmente, e especificam funções $|\phi_i^a\rangle$ que são obtidas, de funções $|\tilde{\phi}_i^a\rangle$, pela transformação $\hat{T}$, ou seja:

$$|\phi_i^a\rangle = (1 + \hat{T}_a)|\tilde{\phi}_i^a\rangle \text{ para } r < r_c. \tag{3.47}$$

Como as funções $|\tilde{\phi}_i^a\rangle$ formam uma base completa, a função de onda PS, dentro das esferas atômicas, pode ser expandida em termos dessas ondas parciais PS como:

$$|\tilde{\Psi}_n\rangle = \sum_{ai} |\tilde{\phi}_i^a\rangle c_i \text{ para } r < r_c. \tag{3.48}$$

Multiplicando os dois lados da equação (3.48) por $\hat{T}$ e utilizando as expressões (3.45) e (3.47) obtém-se:

$$|\Psi_n\rangle = \sum_{ai} |\phi_i^a\rangle c_i \text{ para } r < r_c. \tag{3.49}$$

Comparando as equações (3.48) e (3.49) podemos ver que os coeficientes das expansões são os mesmos para as funções de onda AE e PS. Assim, por uma questão de

conveniência, a função de onda AE é escrita como:

$$|\Psi_n\rangle = |\tilde{\Psi}_n\rangle + \sum_{ai} |\phi_i^a\rangle c_i - \sum_{ai} |\tilde{\phi}_i^a\rangle c_i, \tag{3.50}$$

onde os coeficientes das ondas parciais ainda precisam ser determinados[14].

Uma vez que a transformação $\hat{T}$ é linear, os coeficientes c_i's devem ser funcionais lineares da função de onda PS. Desta forma, eles são produtos diretos das funções $|\tilde{\Psi}_n\rangle$ com funções $|\tilde{p}_i^a\rangle$, que são definidas para cada átomo:

$$c_i = \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\Psi}_n \rangle. \tag{3.51}$$

Por definição, $|\tilde{p}_i^a\rangle$, conhecidas como funções projetoras, devem satisfazer as relações de ortogonalidade e completeza dentro das esferas:

$$\begin{aligned} \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\phi}_j^a \rangle &= \delta_{ij} \\ \sum_i |\tilde{\phi}_i^a\rangle \langle \tilde{p}_i^a| &= 1. \end{aligned} \tag{3.52}$$

Substituindo a expressão (3.51) na equação (3.50) obtém-se:

$$|\Psi_n\rangle = |\tilde{\Psi}_n\rangle + \sum_{ai} |\phi_i^a\rangle \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\Psi}_n \rangle - \sum_{ai} |\tilde{\phi}_i^a\rangle \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\Psi}_n \rangle. \tag{3.53}$$

Comparando as equações (3.53) e (3.45) fica evidente que a transformação $\hat{T}$ é dada por:

$$\hat{T} = 1 + \sum_{ai} (|\phi_i^a\rangle - |\tilde{\phi}_i^a\rangle) \langle \tilde{p}_i^a|. \tag{3.54}$$

Pela análise da equação (3.53), podemos imediatamente notar que a função de onda AE possui três componentes, que escreveremos da seguinte maneira:

$$|\Psi\rangle = |\tilde{\Psi}\rangle + \sum_a |\Psi^1\rangle - \sum_a |\tilde{\Psi}^1\rangle, \tag{3.55}$$

com

$$|\tilde{\Psi}\rangle = |\tilde{\Psi}_n\rangle; \quad |\Psi^1\rangle = \sum_i |\phi_i^a\rangle \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\Psi}_n \rangle \quad \text{e} \quad |\tilde{\Psi}^1\rangle = \sum_i |\tilde{\phi}_i^a\rangle \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\Psi}_n \rangle.$$

[14]Note que na equação acima (3.50) simplesmente somamos e subtraímos o termo $\sum_a \sum_i |\tilde{\phi}_i^a\rangle c_i$.

O primeiro termo do lado direito da equação (3.55) é a função de onda PS, que é idêntica à função de onda verdadeira fora das esferas. Os dois últimos termos servem para recuperar o comportamento nodal da função AE na região próxima aos núcleos. Eles anulam a função PS no sítio (terceiro termo), ao mesmo tempo em que adicionam o comportamento correto (segundo termo). A figura 3.3 ilustra de uma forma representativa estas três componentes da função de onda AE[15].

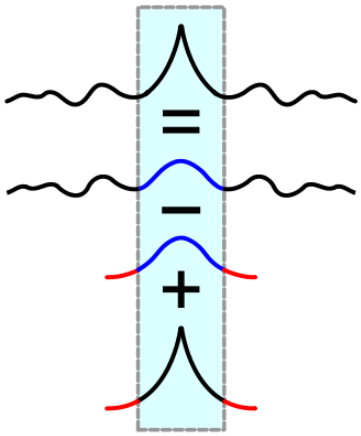

Figura 3.3: Imagem representativa da função de onda total de valência Ψ em termos de suas três componentes. De cima para baixo temos na sequência os termos: Ψ, $\tilde{\Psi}$, $\sum_a \tilde{\Psi}^1$ e $\sum_a \Psi^1$. O retângulo central indica a região do caroço que é limitada pelo raio de corte r_c das esferas centradas nos sítios atômicos.

A vantagem computacional de usar a transformação $\hat{T}$ é que as funções suaves $|\tilde{\Psi}_n\rangle$ são calculadas em um *grid* regular no espaço real ou no espaço recíproco, enquanto que as funções $|\phi_i^a\rangle$ e $|\tilde{\phi}_i^a\rangle$ são avaliadas em um *grid* radial que não precisa necessariamente ser equidistante. As funções projetoras $|\tilde{p}_i^a\rangle$ também são determinadas em um *grid* radial mas posteriormente são transformadas para uma representação em ondas planas. Os coeficientes $\langle\tilde{p}_i^a|\tilde{\Psi}_n\rangle$, que são os responsáveis por juntar estas duas representações, envolvem somente funções suaves. As funções PS são calculadas durante o ciclo autoconsistente, enquanto que as funções projetoras e as funções de ondas parciais, uma vez calculadas, não variam mais no decorrer do cálculo.

No método PAW, os estados de caroço são tratados dentro da aproximação do

[15]Disponível no *site*: http://itp.tugraz.at/LV/ewald/TFKP/Literatur_Pseudopotentiale/Paulatto_08_PP_summ.pdf. Acesso em 10 de janeiro de 2011.

caroço congelado (*frozen core approximation*), o que significa que é assumido que os estados eletrônicos associados aos elétrons de caroço não participam das ligações químicas e, então, a densidade eletrônica do caroço é idêntica à densidade correspondente em um átomo isolado.

As funções de onda dos estados de caroço, analogamente à expressão (3.53), são escritas como:

$$|\Psi_c^a\rangle \;=\; |\tilde{\Psi}_c^a\rangle + |\phi_c^a\rangle - |\tilde{\phi}_c^a\rangle, \tag{3.56}$$

onde c designa os estados de caroço. $|\Psi_c^a\rangle$ são as funções de caroço AE e $|\tilde{\Psi}_c^a\rangle$ são as funções de onda de caroço PS, que são idênticas às funções de caroço AE na região intersticial e suaves nas região das esferas atômicas. $|\phi_c^a\rangle$ são as "ondas parciais de caroço AE" que são idênticas às $|\Psi_c^a\rangle$. $|\tilde{\phi}_c^a\rangle$ são as "ondas parciais de caroço PS" que são idênticas às funções de onda de caroço PS. É importante notar que não é necessário definir funções projetoras para os estados de caroço uma vez que os coeficientes das ondas parciais são sempre iguais a unidade.

As funções de onda PS, ao invés das funções de onda AE, desempenham papel de parâmetros variacionais no método PAW. Assim, os observáveis físicos serão obtidos a partir das funções de onda PS, ou seja:

$$\langle\hat{A}\rangle \;=\; \sum_n f_n\langle\Psi_n|\hat{A}|\Psi_n\rangle = \sum_n f_n\langle\hat{T}^*\tilde{\Psi}_n|\hat{A}|T\tilde{\Psi}_n\rangle = \sum_n f_n\langle\tilde{\Psi}_n|\hat{T}^\dagger\hat{A}\hat{T}|\tilde{\Psi}_n\rangle, \tag{3.57}$$

onde n é o índice de banda e f_n é a ocupação de cada estado. O termo $\hat{T}^\dagger\hat{A}\hat{T}$ é conhecido como operador PS e é representado por $\hat{\tilde{A}}$.

Para operadores locais ou quase locais como a energia cinética e o operador projeção, $\hat{\tilde{A}}$ é dado de acordo com a seguinte expressão:

$$\hat{\tilde{A}} = \hat{A} + \sum_{aij} |\tilde{p}_i^a\rangle(\langle\phi_j^a|\hat{A}|\phi_i^a\rangle - \langle\tilde{\phi}_j^a|\hat{A}|\tilde{\phi}_i^a\rangle\langle\tilde{p}_j^a|). \tag{3.58}$$

Para obter a equação (3.58) utiliza-se a expressão (3.54) e relações de completeza assim como definidas em (3.52).

Substituindo (3.58) em (3.57) obtém-se:

$$\langle\hat{A}\rangle = \sum_n f_n\langle\tilde{\Psi}_n|\hat{A}|\tilde{\Psi}_n\rangle + \sum_{aij} D_{ij}^a\langle\phi_j^a|\hat{A}|\phi_i^a\rangle - \sum_{aij} D_{ij}^a\langle\tilde{\phi}_j^a|\hat{A}|\tilde{\phi}_i^a\rangle, \tag{3.59}$$

onde D^a_{ij} é dado por:

$$D^a_{ij} = \sum_n f_n \langle \tilde{\Psi}_n | \tilde{p}^a_j \rangle \langle \tilde{p}^a_i | \tilde{\Psi}_n \rangle. \tag{3.60}$$

Com a inclusão dos elétrons de caroço, o cálculo do valor esperado de um operador no método PAW será:

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \sum_n f_n \langle \tilde{\Psi}_n | \hat{A} | \tilde{\Psi}_n \rangle + \sum_c \langle \tilde{\Psi}^a_c | \hat{A} | \tilde{\Psi}^a_c \rangle \\ &+ \sum_{aij} D^a_{ij} \langle \phi^a_j | \hat{A} | \phi^a_i \rangle + \sum_{ac} \langle \phi^a_c | \hat{A} | \phi^a_c \rangle \\ &- \sum_{aij} D^a_{ij} \langle \tilde{\phi}^a_j | \hat{A} | \tilde{\phi}^a_i \rangle - \sum_{ac} \langle \tilde{\phi}^a_c | \hat{A} | \tilde{\phi}^a_c \rangle, \end{aligned} \tag{3.61}$$

onde os estados de caroço auxiliares, $|\tilde{\Psi}^a_c\rangle$ e $|\tilde{\phi}^a_c\rangle$, permitem incorporar as caudas das funções de onda do caroço na parte das ondas planas, garantindo que a integração das ondas parciais vá a zero além de r_c.

Como pode ser visto, a separação em três termos é uma característica básica do método PAW, sendo aplicada a outras grandezas como a densidade de carga e a energia total do sistema. Utilizando a equação (3.61) podemos encontrar, pelo cálculo do valor esperado do operador projeção, a densidade eletrônica em um determinado ponto $\mathbf{r}$ do espaço:

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) &= \sum_n f_n \langle \tilde{\Psi}_n | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \tilde{\Psi}_n \rangle + \sum_c \langle \tilde{\Psi}^a_c | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \tilde{\Psi}^a_c \rangle \\ &+ \sum_{aij} D^a_{ij} \langle \phi_j | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \phi_i \rangle + \sum_{ac} \langle \phi^a_c | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \phi^a_c \rangle \\ &- \sum_{aij} D^a_{ij} \langle \tilde{\phi}_j | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \tilde{\phi}_i \rangle - \sum_{ac} \langle \tilde{\phi}^a_c | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \tilde{\phi}^a_c \rangle, \end{aligned} \tag{3.62}$$

que pode ser escrita como:

$$\rho(\mathbf{r}) = \tilde{\rho}(\mathbf{r}) + \sum_a \rho^1(\mathbf{r}) - \sum_a \tilde{\rho}^1(\mathbf{r}), \tag{3.63}$$

com

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}(\mathbf{r}) &= \sum_n f_n \Psi^*_n(\mathbf{r}) \Psi_n(\mathbf{r}) + \tilde{\rho}_c, \\ \rho^1(\mathbf{r}) &= \sum_{ij} D^a_{ij} \phi^*_j(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) + \rho^a_c \quad \text{e} \\ \tilde{\rho}^1(\mathbf{r}) &= \sum_{ij} D^a_{ij} \tilde{\phi}^*_j(\mathbf{r}) \tilde{\phi}_i(\mathbf{r}) + \tilde{\rho}^a_c, \end{aligned} \tag{3.64}$$

onde ρ_c^a é a densidade eletrônica de caroço do respectivo átomo e $\tilde{\rho}_c^a$ é a pseudo densidade eletrônica de caroço, que é idêntica a ρ_c^a fora da região atômica e é suave dentro da mesma.

A energia total, escrita de maneira similar à equação (3.63) será:

$$E = \tilde{E} + \sum_a E^1 - \sum_a \tilde{E}^1, \tag{3.65}$$

onde

$$\begin{aligned}
\tilde{E} &= -\frac{1}{2}\sum_n f_n \langle \tilde{\Psi}_n | \nabla^2 | \tilde{\Psi}_n \rangle \\
&+ \frac{1}{2}\int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{[\tilde{\rho}(\mathbf{r}) + \hat{\rho}(\mathbf{r})][\tilde{\rho}(\mathbf{r}') + \hat{\rho}(\mathbf{r}')]}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\
&+ \int d\mathbf{r}\, \tilde{\rho}(\mathbf{r})\, \overline{v}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}\, \tilde{\rho}(\mathbf{r})\, v_{xc}(\mathbf{r}, [\tilde{\rho}]),
\end{aligned} \tag{3.66}$$

$$\begin{aligned}
E^1 &= -\frac{1}{2}\sum_{ij} D_{ij}^a \langle \phi_j | \nabla^2 | \phi_i \rangle - \frac{1}{2}\sum_c \langle \phi_c^a | \nabla^2 | \phi_c^a \rangle \\
&+ \frac{1}{2}\int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{[\rho^1(\mathbf{r}) + \rho^Z(\mathbf{r})[\rho^1(\mathbf{r}') + \rho^Z(\mathbf{r}')]}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\
&+ \int d\mathbf{r}\, \rho^1(\mathbf{r}) v_{xc}(\mathbf{r}, [\rho^1]) \quad \text{e}
\end{aligned} \tag{3.67}$$

$$\begin{aligned}
\tilde{E}^1 &= -\frac{1}{2}\sum_{ij} D_{ij}^a \langle \tilde{\phi}_j | \nabla^2 | \tilde{\phi}_i \rangle \\
&+ \frac{1}{2}\int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{[\tilde{\rho}^1(\mathbf{r}) + \hat{\rho}(\mathbf{r})][\tilde{\rho}^1(\mathbf{r}') + \hat{\rho}(\mathbf{r}')]}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\
&+ \int d\mathbf{r}\, \tilde{\rho}^1(\mathbf{r})\, \overline{v}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}\, \tilde{\rho}^1(\mathbf{r})\, v_{xc}(\mathbf{r}, [\tilde{\rho}^1]),
\end{aligned} \tag{3.68}$$

onde $\hat{\rho}(\mathbf{r})$ é uma densidade de carga adicional, também chamada de densidade de carga de compensação, que leva em consideração a norma incorreta da função de onda PS. A densidade de carga nuclear $-e\rho^Z(\mathbf{r})$, que aparece no termo de E^1, é definida como uma soma de funções δ sobre os sítios atômicos, $\rho^Z(\mathbf{r}) = -\sum_R Z_R \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R})$, onde Z_R é o número atômico.

O potencial $\overline{v}(\mathbf{r})$ é um potencial arbitrário localizado dentro das esferas em torno dos núcleos atômicos. Sua contribuição para a energia total é nula uma vez que $\tilde{\rho} = \tilde{\rho}^1$ dentro das esferas. O principal motivo de introduzí-lo é cancelar a singularidade do potencial de Coulomb na parte de ondas planas.

O método PAW pode ser pensado como um método de pseudopotencial que se adapta para diferentes ambientes atômicos instantaneamente. A principal vantagem desse método, comparado ao método de PS, vêm do fato de que todos os erros podem ser sistematicamente controlados, não havendo erros de transferibilidade.

3.2.2 Tratamento do problema nuclear

Além do problema eletrônico, o qual pode ser resolvido por diferentes métodos conforme discutido na seção anterior, é necessário definir como o problema nuclear será descrito. Se efeitos quânticos não são negligenciáveis, então, a escolha óbvia é a utilização de um método que resolva a equação de Schrödinger para os núcleos, ou seja:

$$\left[-\sum_{\alpha=1}^{M}\frac{\nabla^2_{\mathbf{R}_\alpha}}{2M_\alpha}+E_T(\{\mathbf{R}_\alpha\})\right]\Phi(\{\mathbf{R}_\alpha\})=E\Phi(\{\mathbf{R}_\alpha\}), \tag{3.69}$$

onde $E_T(\{\mathbf{R}_\alpha\})$ é a energia total obtida do problema eletrônico conforme a equação (3.6) e $\Phi(\{\mathbf{R}_\alpha\})$ é a função de onda nuclear.

Por outro lado, se os efeitos quânticos podem ser negligenciados, então, o problema pode ser tratado dentro de um formalismo clássico[16]. Neste caso, a escolha do método dependerá do quão relevante é o comportamento do sistema físico com o decorrer do tempo. Se a referida evolução temporal deve ser levada em consideração, então, métodos de dinâmica molecular devem ser utilizados, caso contrário, o problema nuclear pode ser tratado como um problema estacionário, via otimização da estrutura atômica.

Dentro da metodologia teórica que foi descrita neste capítulo, a dinâmica molecular pode ser realizada ou por meio da dinâmica molecular de Born Oppenheimer (BOMD - *Born Oppenheimer Molecular Dynamics*) ou por meio da dinâmica molecular de Car Parrinello (CPMD - *Car Parrinello Molecular Dynamics*). Enquanto na primeira o problema eletrônico é resolvido previamente para cada instante de tempo da dinâmica dos núcleos, na segunda, os graus de liberdade eletrônicos e nucleares são tratados simultaneamente por meio de uma pseudodinâmica baseada no formalismo lagrangeano (CAR;

[16]O termo clássico refere-se ao fato de que o sistema será tratado com as equações clássicas do movimento, mas o potencial a que os núcleos estão submetidos é derivado de um cálculo quântico.

PARRINELLO, 1985). Já o tratamento do problema nuclear estacionário pode ser feito por diferentes métodos e consiste basicamente em movimentar os núcleos nas direções que minimizam as forças que agem sobre eles.

3.2.2.1 Otimização estrutural

Dentro do formalismo da teoria do funcional da densidade apresentado, nesta tese, a energia total do sistema é obtida para uma configuração congelada dos núcleos. Contudo, é necessário determinar qual a configuração de núcleos fixos que minimiza esta energia. Uma das maneiras de se fazer isso, a qual foi adotada nos cálculos que realizamos, é buscar a configuração que cancele as forças sobre os núcleos. Para isso, resolve-se autoconsistentemente as equações de KS para uma configuração fixa dos núcleos e calcula-se as forças que agem sobre cada núcleo. Em resposta a este conjunto de forças, uma nova configuração nuclear é determinada. Repete-se este procedimento para cada nova configuração dos núcleos até que as forças que atuam sobre eles sejam menores que um certo valor pré-estabelecido. Ao final desse ciclo, a configuração de equilíbrio que leva ao mínimo de energia é obtida.

3.2.2.1.1 Forças sobre os núcleos

A força sobre os núcleos é obtida por meio do Teorema de Hellmann-Feynman (FEYNMAN, 1939), o qual relaciona a derivada da energia total em relação a um parâmetro externo λ com o valor esperado da derivada do hamiltoniano em relação a este mesmo parâmetro, ou seja:

$$\frac{\partial E(\lambda)}{\partial \lambda} = \left\langle \Psi \left| \frac{\partial \hat{H}(\lambda)}{\partial \lambda} \right| \Psi \right\rangle, \tag{3.70}$$

onde Ψ é uma autofunção de $\hat{H}$.

Assim, a força que age sobre o núcleo I localizado na posição $\mathbf{R}_I$ pode ser obtida a partir da expressão (3.70), assumindo que o parâmetro em questão é a coordenada nuclear do átomo em consideração, ou seja, $\lambda = \mathbf{R}_I$. Com isso, tem-se:

$$\mathbf{F}_I = -\frac{dE_T}{d\mathbf{R}_I} = -\left\langle \Psi_e(\{\mathbf{R}_\alpha\}) \left| \frac{\partial \hat{H}_e(\{\mathbf{R}_\alpha\})}{\partial \mathbf{R}_I} \right| \Psi_e(\{\mathbf{R}_\alpha\}) \right\rangle - \frac{\partial \hat{V}_{NN}}{\partial \mathbf{R}_I}, \tag{3.71}$$

onde $\{\mathbf{R}_\alpha\}$ representa a configuração nuclear, $\hat{H}_e(\{\mathbf{R}_\alpha\})$ é o hamiltoniano eletrônico dado pela expressão (3.4) e $\hat{V}_{NN}$ é a interação núcleo-núcleo.

A expressão (3.71), em termos da energia total do sistema, dada por:

$$\begin{aligned} E_T[\rho_0] &= -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\int \phi_i^*(\mathbf{r})\nabla^2\phi_i(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2}\int\int \frac{\rho_0(\mathbf{r})\rho_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \\ &\quad + V_{xc}[\rho_0(\mathbf{r})] - \sum_{\alpha=1}^{M}\int \frac{Z_\alpha\rho_0(\mathbf{r})}{|\mathbf{R}_\alpha-\mathbf{r}|}d\mathbf{r} + \sum_{\alpha=1}^{M}\sum_{\substack{\beta=1\\ \alpha\neq\beta}}^{M}\frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha-\mathbf{R}_\beta|}, \end{aligned} \tag{3.72}$$

torna-se:

$$\mathbf{F}_I = Z_\alpha\int \frac{\rho_0(\mathbf{r})(\mathbf{R}_\alpha-\mathbf{r}_i)d\mathbf{r}}{|\mathbf{R}_\alpha-\mathbf{r}_i|^3} - Z_\alpha\sum_{\alpha=1}^{M}\sum_{\substack{\beta=1\\ \alpha\neq\beta}}^{M}\frac{Z_\beta(\mathbf{R}_\alpha-\mathbf{R}_\beta)}{|\mathbf{R}_\alpha-\mathbf{R}_\beta|^3}, \tag{3.73}$$

uma vez que a derivada é feita somente nos dois últimos termos da equação (3.72), já que são os únicos que dependem explicitamente das coordenadas nucleares.

A equação (3.73) representa a força de Hellmann-Feynman que atua sobre o núcleo localizado na posição $\mathbf{R}_I$ devido aos $M-1$ núcleos e N elétrons presentes no sistema. Esta expressão só é válida quando as funções de base utilizadas na expansão dos orbitais de Kohn-Sham formarem um grupo completo, caso contrário, um termo de correção deve ser incluido nesta equação (PULAY, 1969).

O teorema de Hellmann-Feynmann simplifica de forma significativa o cálculo das forças que atuam sobre os núcleos. Entretanto, este teorema só pode ser aplicado se as funções de onda eletrônicas forem autoestados do hamiltoniano de KS. Sendo assim, o cálculo das forças não deve ser realizado em uma configuração eletrônica que não esteja próxima do seu estado fundamental, pois cada vez que as forças são calculadas as posições dos íons mudam alterando o tamanho e a forma da célula unitária.

Depois da determinação das forças sobre os núcleos, é necessário adotar um método para fazer a movimentação desses núcleos, no sentido de tornar mínima as forças que agem sobre eles dentro de um certo critério inicialmente estabelecido. Nesse sentido, um método bastante utilizado para mover os núcleos por pequenos deslocamentos, na direção da força de Hellmann-Feynman, é o método dos gradientes conjugados (CG - *Conjugate Gradients*) (PAYNE *et al.*, 1992). Este método consiste em um algoritmo para encontrar o mínimo local mais próximo de uma função de m variáveis a qual pressupõe-se que o gradiente da função possa ser calculado. Além de utilizar a informação sobre a primeira derivada (gradiente) da energia potencial, ele leva em consideração o caminho já percorrido na busca desse mínimo. Este método permite, em geral, uma convergência mais rápida comparado com os métodos que utilizam somente a informação do gradiente na coordenada atualizada, como é o caso do método *steepest-descent*. O método CG, para cada nova iteração, utiliza o valor do gradiente no ponto atual e o valor do gradiente obtido no passo anterior. Assim, o deslocamento das coordenadas nucleares $\Delta\mathbf{r}_{\alpha,n}$ é dado por:

$$\Delta\mathbf{r}_{\alpha,n} = a_n d_{\alpha,n}, \tag{3.74}$$

com

$$d_{\alpha,n} = \left(\frac{\mathbf{F}_{\alpha,n}}{|\mathbf{F}_{\alpha,n}|}\right) + d_{\alpha,n-1}\left(\frac{|\mathbf{F}_{\alpha,n}|^2}{|\mathbf{F}_{\alpha,n-1}|^2}\right), \tag{3.75}$$

onde o índice n é o número de iterações e o índice α refere-se ao α-ésimo átomo. a_n é um parâmetro ajustável a cada passo do processo iterativo.

A grande vantagem em utilizar o método CG para o processo de otimização estrutural vem do fato de que a expressão (3.74) garante que a direção do gradiente no ponto $\mathbf{r}_{\alpha,n}$ será sempre ortogonal ao gradiente do ponto anterior $\mathbf{r}_{\alpha,n-1}$ e, assim, a todos os gradientes anteriores. Esta propriedade evita o retorno sobre caminhos que já foram percorridos, diferentemente dos métodos que utilizam somente o valor do gradiente no ponto atual e que, portanto, não excluem esta possibilidade.

Capítulo 4

Propriedades estruturais, eletrônicas e mecânicas de nanofios de InAs e InP

As notáveis propriedades eletrônicas dos cristais de InAs e InP têm feito com que nanofios destes materiais sejam candidatos naturais para aplicações na área de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos. Entretanto, e por isso interessante, as propriedades de sistemas nanométricos podem diferir significativamente daquelas apresentadas na escala macroscópica, de tal forma que o conhecimento de como essas propriedades se alteram com a redução da dimensionalidade é fundamental quando se deseja construir dispositivos tecnológicos baseados em sistemas nanoestruturados. Nesse sentido, realizamos um estudo sistemático das propriedades estruturais, eletrônicas e mecânicas de nanofios de InAs e InP como uma função dos seus diâmetros. Além disso, analisamos as possíveis alterações nas propriedades eletrônicas desses sistemas quando estes estiverem submetidos a uma tensão mecânica. Os resultados obtidos deste trabalho serão discutidos no decorrer deste capítulo. Com objetivos que ficarão claros na seção seguinte, inicialmente determinamos as propriedades mencionadas acima para os respectivos cristais.

4.1 Estudo dos cristais de InAs e InP

O estudo dos cristais de InAs e InP foi realizado com duas finalidades: (i) estabele-

cer um limite para o comportamento das propriedades estruturais, eletrônicas e mecânicas à medida que diminuímos o tamanho do sistema na forma de nanofios; e (ii) testar a confiabilidade de nossa metodologia diante dos resultados já existentes na literatura.

Os resultados que serão apresentados nesta seção foram obtidos através de cálculos de primeiros princípios baseados na teoria do funcional da densidade. A aproximação da densidade local foi utilizada para tratar o termo de troca e correlação, enquanto que a interação dos elétrons de valência com o caroço iônico foi descrita pelo método PAW. A zona de Brillouin foi mapeada por 10 pontos **k** de acordo com o esquema de Monkhorst-Pack. Os orbitais de Kohn Sham foram expandidos em uma base de ondas planas com energias de corte de 314 eV para o cristal de InAs e de 405 eV para o cristal de InP. Todos os cálculos foram realizados com o código computacional VASP (KRESSE; FURTHMÜLLER, 1996; KRESSE; HAFNER, 1993). A escolha das aproximações bem como os parâmetros usados para os procedimentos numéricos foram devidamente testados e convergidos. É interessante ressaltar que os testes envolvendo a energia de corte mostraram que as quantidades físicas analisadas eram pouco sensíveis a um aumento de aproximadamente 100 eV do valor pré-estabelecido pelo código.

A estrutura cristalina desses materiais consiste de um rede cúbica de face centrada com dois átomos distintos na base, um localizado em $(0,0,0)$ e o outro em $(\frac{a}{4},\frac{a}{4},\frac{a}{4})$, conforme pode ser observado na figura 4.1. Neste arranjo cristalino, conhecido como estrutura blenda de zinco[1] ou *zinc blende*, os átomos de uma espécie atômica estão ligados a quatro átomos da outra espécie a uma distância de $\frac{a\sqrt{3}}{4}$, numa configuração tetraédrica. A natureza direcional das ligações químicas nestes compostos faz com que eles, assim como os demais semicondutores pertencentes ao grupo III-V da tabela periódica, possuam um caráter predominantemente covalente, embora este apresente uma pequena contribuição iônica devido à diferença de eletronegatividade entre os seus elementos.

O parâmetro de rede de equilíbrio e o módulo de compressibilidade ou *bulk modulus* desses materiais foi determinado pelo ajuste dos dados de energia total em função do parâmetro de rede utilizando a equação de estado de Murnaghan (MURNAGAHN, 1944):

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B_0'}\left(\frac{(V_0/V)^{B_0'}}{B_0'-1}+1\right) - \frac{B_0 V_0}{B_0'-1}, \tag{4.1}$$

[1]O nome dessa estrutura cristalina se refere ao sulfeto de zinco, ZnS. O termo blenda é de origem alemã e significa enganoso pois se refere ao fato de o ZnS se confundir com a galena, PbS.

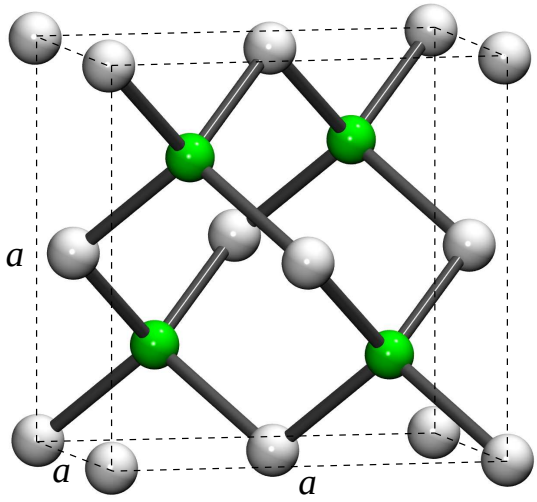

Figura 4.1: Estrutura *zinc blende* dos cristais de InAs e InP. Nesta estrutura cristalina, uma espécie atômica encontra-se em $(0,0,0)$ (esferas brancas) enquanto que a outra está localizada em $(\frac{a}{4},\frac{a}{4},\frac{a}{4})$ (esferas verdes), onde a é o parâmetro de rede do cristal. As linhas tracejadas representam a célula convencional dos cristais. A distância de ligação In-As é de 2,62 Å enquanto que a distância In-P é de 2,54 Å.

onde V é o volume do sistema, V_0 e B_0 são, respectivamente, o volume e o *bulk modulus* a pressão nula e B_0' é a derivada de B_0 em relação a pressão. Na tabela 4.1 encontram-se os resultados que foram obtidos para o parâmetro de rede de equilíbrio (a_0) e para o módulo de compressibilidade (B_0) dos dois materiais e como pode ser visto, nossos cálculos mostraram uma excelente concordância com os valores experimentais, mostrados entre parênteses.

Tabela 4.1: Valores obtidos para a_0 e B_0. Os valores experimentais entre parênteses foram retirados da referência (MADELUNG; SCHULZ; WEISS, 1982).

	a_0 (Å)	B_0(MBar)
InAs	6,059 (6,058)	0,602 (0,579)
InP	5,879 (5,869)	0,713 (0,724)

Nos cristais estudados, e nos demais semicondutores do tipo III-V com simetria cúbica, o topo da banda de valência (VBM - *Valence Band Maximum*) e o fundo da banda

de condução (CBM - *Conduction Band Minimum*) localizam-se no ponto gama, ou seja, são materiais de *gap* direto. O VBM possui um caráter tipo p e, na ausência da interação spin-órbita, é seis vezes degenerado em Γ (levando em consideração o spin). A interação spin-órbita quebra esta degenerescência em quatros bandas degeneradas, $\mathbf{J} = 3/2$, com simetria Γ_8 e em outras duas, $\mathbf{J} = 1/2$, com simetria Γ_7. As bandas de valência com $J = 3/2$ e $m_J = \pm\ 3/2$ são conhecidas como bandas do buraco pesado (HH) enquanto que as bandas com $J = 3/2$ e $m_J = \pm\ 1/2$ são conhecidas como bandas do buraco leve (LH). Quando $J = 1/2$ e $m_J = \pm\ 1/2$ as bandas são denominadas de bandas *split-off* (SO). O CBM, proveniente dos orbitais s, é bidegenerado com simetria Γ_6. As estruturas de bandas dos cristais de InAs e InP podem ser visualizadas na figura 4.2.

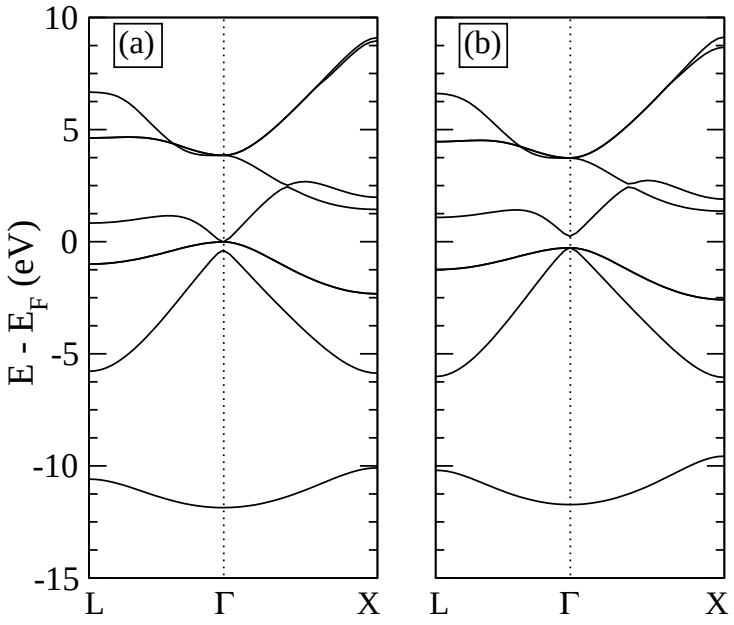

Figura 4.2: Estruturas de bandas para os cristais de (a) InAs e (b) InP.

Neste estudo em particular, onde os efeitos relativísticos e o acoplamento spin-órbita não estão sendo levados em consideração, o VBM é degenerado no ponto Γ, possuindo um caráter predominantemente p do ânion, enquanto que o CBM é dominado pelos orbitais s do In hibridizados com os orbitais s do ânion. O caráter desses níveis pode ser visualizado na figura 4.3 que ilustra a densidade de estados projetada (PDOS - *Projected Density of States*) sobre os orbitais s e p dos átomos de In e P do cristal de InP.

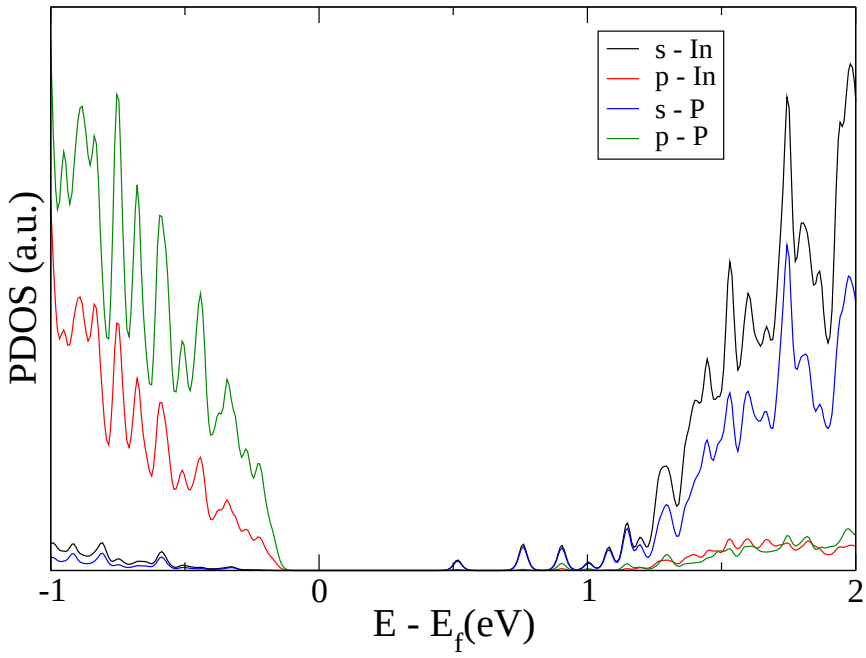

Figura 4.3: Densidade de estados projetada sobre os átomos de In e P do cristal de InP.

Como evidenciado pelas estruturas de bandas, o *gap* de energia obtido para estes sistemas, embora de acordo com outros cálculos de primeiros princípios (FERREIRA; MARQUES; TELES, 2009; KIM; HUMMER; KRESSE, 2009; MASSIDDA *et al.*, 1990), é bem menor que o valor experimental. Para o InP o valor encontrado, $E_g = 0{,}52$ eV, é subestimado em mais de 60%, uma vez que o *gap* experimental é de 1,42 eV. A situação é mais problemática ainda para o InAs, que é descrito pela metodologia que utilizamos como um sistema metálico. Na verdade, uma análise mais detalhada mostra que no ponto Γ, as três bandas com caráter p estão localizadas acima da banda s de modo que o sistema possui o que se chama na literatura de "*gap* negativo". O valor encontrado foi de -0,34 eV enquanto que o valor experimental é de 0,42 eV. A inversão energética dos autovalores no ponto Γ, na estrutura de bandas do cristal de InAs, já foi observada em outros trabalhos (FERREIRA; MARQUES; TELES, 2009; KIM; HUMMER; KRESSE, 2009; MASSIDDA *et al.*, 1990). Ela ocorre porque a banda d do In (incorporada nos estados de caroço para o nosso caso em particular) localiza-se próxima do topo da banda de valência, empurrando as bandas triplamente degeneradas em direção ao fundo da banda de condução.

Pela análise da dispersão dos níveis eletrônicos, correspondentes ao CBM e ao VBM das estruturas de bandas exibidas na figura 4.2, obtivemos a massa efetiva dos elétrons e

dos buracos para estes sistemas. Conforme discutido no apêndice B, a massa efetiva dos portadores de carga pode ser obtida pela expressão:

$$m^*_{e(h)} = \hbar^2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right)^{-1}_{k=k_{c(v)}}, \tag{4.2}$$

onde $e(h)$ refere-se, respectivamente, a elétrons e a buracos enquanto que $k_c(k_v)$ é o ponto **k** correspondente ao CBM e VBM, respectivamente.

Como no ponto Γ o VBM é degenerado, temos que considerar a massa efetiva do buraco leve (m^*_{lh}) e do buraco pesado (m^*_{hh}). A tabela 4.2 apresenta os valores das massas efetivas para os cristais em estudo.

Tabela 4.2: Valores obtidos para as massas efetivas dos portadores de carga. As massas efetivas estão em unidades de m_0. Os valores experimentais entre parênteses foram retirados da referência (VURGAFTMAN; MEYER; RAM-MOHAN, 2001).

	m^*_e	m^*_{hh}	m^*_{lh}
InAs	0,033 (0,026)	0,878 (0,625)	0,030 (0,037)
InP	0,044 (0,080)	0,932 (1,136)	0,039 (0,108)

Os valores obtidos são similares aos encontrados em outros trabalhos teóricos (FERREIRA; MARQUES; TELES, 2009; KIM; HUMMER; KRESSE, 2009; KIM *et al.*, 2010; KRIJN, 1991), mas diferem significativamente de alguns valores experimentais, mostrados entre parênteses na tabela 4.2. Esta discrepância entre os resultados teóricos e experimentais também é decorrente do fato que a DFT não descreve de forma satisfatória a dispersão dos níveis eletrônicos (KIM *et al.*, 2010). Os valores experimentais tabelados foram calculados a partir dos parâmetros de Luttinger (VURGAFTMAN; MEYER; RAM-MOHAN, 2001).

As propriedades mecânicas estudadas nestes sistemas foram o módulo de Young e o coeficiente de Poisson. Enquanto que a primeira fornece uma medida da dureza do material[2], a segunda está relacionada à deformação que este material experimenta nas

[2]Quanto maior for o módulo de Young de um material em uma determinada direção, mais difícil será deformá-lo nessa direção.

direções perpendiculares à força aplicada[3]. Estas duas grandezas foram calculadas ao longo das direções [001] e [111]. Para facilitar os cálculos e por dificuldades técnicas, utilizamos células unitárias contendo um maior número de átomos na base do que a estrutura blenda de zinco. Para o cálculo na direção [001], usamos uma célula cúbica simples enquanto que para o cálculo na direção [111], uma célula tetragonal simples foi utilizada.

Partindo do parâmetro de rede de equilíbrio, realizamos cálculos para sistemas deformados de -4% a +4% de a_0 ao longo das direções de interesse. Para cada valor de deformação o sistema foi relaxado nas direções perpendiculares à força aplicada. O módulo de Young de equilíbrio foi calculado através de um ajuste quadrático da curva da energia total em função da deformação:

$$Y = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon^2}\right)_{\epsilon=0}, \tag{4.3}$$

onde E é a energia total, V é o volume de mímina energia e $\epsilon = \Delta L/L$ é a deformação ao longo da direção em que a força está sendo aplicada (*strain*).

O coeficiente de Poisson foi determinado pela dependência da deformação volumétrica do cristal com a deformação axial, ou seja:

$$\frac{\Delta V}{V} = (1 - 2\nu)\epsilon, \tag{4.4}$$

onde ΔV é a variação no volume do sistema.

Os resultados obtidos para o módulo de Young e para o coeficiente de Poisson para as direções [001] e [111] estão mostrados na tabela 4.3. Os valores calculados para estas duas grandezas estão em concordância com os valores experimentais (ADACHI, 1992; ELLAWAY; FAUX, 2002; MADELUNG; SCHULZ; WEISS, 1982) mostrados entre parênteses e com resultados teóricos obtidos com metodogia similar à adotada neste trabalho (WANG; YE, 2003).

Com exceção do *gap* de energia e das massas efetivas, já conhecidos por não serem

[3]O coeficiente de Poisson pode assumir valores positivos ou negativos. Um valor positivo dessa grandeza remete à nossa noção diária de que se puxarmos um material numa determinada direção, este terá uma redução nas direções perpendiculares à direção em que a força foi aplicada. Um efeito contrário ocorre em materiais que possuem um coeficiente de Poisson negativo, ou seja, se puxarmos um material numa determinada direção, este terá uma expansão nas direções perpendiculares à direção em que a força foi aplicada. A grande maioria dos materiais possui um coeficiente de Poisson positivo. Os materiais que possuem um coeficiente de Poisson negativo são chamados de auxéticos ou anti-borrachas.

Tabela 4.3: Módulo de Young e coeficiente de Poisson calculados para os *bulks* de InAs e InP nas direções [001] e [111]. Os valores experimentais mostrados entre parênteses foram retirados das referências (ADACHI, 1992; ELLAWAY; FAUX, 2002; MADELUNG; SCHULZ; WEISS, 1982)

	Y_0 (GPa)		ν_0	
	[001]	[111]	[001]	[111]
InAs	48,1 (50,0)	91,2 (—)	0,369 (0,360)	0,252 (—)
InP	56,0 (61,1)	106,4 (112,7)	0,368 (0,357)	0,255 (—)

bem descritos pela teoria do funcional da densidade (KIM *et al.*, 2010), nossos resultados estão em excelente acordo com os resultados experimentais e, portanto, a metodologia utilizada pode ser seguramente aplicada para estudar as propriedades desses sistemas na forma de nanofios.

4.2 Nanofios de InAs e InP: redução da dimensionalidade

O pré-requisito básico para a obtenção das propriedades de um material através de um estudo de primeiros princípios é o conhecimento de suas posições atômicas. Neste trabalho, o arranjo atômico dos nanofios foi obtido a partir da estrutura cristalina do sistema *bulk*, fazendo o eixo do nanofio coincidir com a direção [111][4] do cristal e incluindo todos os átomos que estivessem a uma certa distância desse eixo. A figura 4.4 ilustra o procedimento teórico que foi realizado para a obtenção dos nanofios. Para o nosso caso em particular, o "corte" na estrutura do cristal foi realizado de tal forma que a seção tranversal do nanofio fosse hexagonal pois, experimentalmente, esta parece ser a morfologia mais comum para estes sistemas (JOYCE *et al.*, 2010; PFUND *et al.*, 2006; THELANDER *et al.*, 2004).

Uma vez realizado os "cortes" na estrutura cristalina do cristal, representados pelas linhas tracejadas na figura 4.4, as ligações pendentes dos átomos superficiais foram saturadas com átomos fictícios de hidrogênio, cuja função é eliminar, pelo menos em parte,

[4] A escolha por esta direção cristalográfica deve-se ao fato de que quando estávamos realizando a revisão bibliográfica acerca desses sistemas, grande parte dos trabalhos mostravam que nanofios de materiais III-V cresciam preferencialmente ao longo deste eixo.

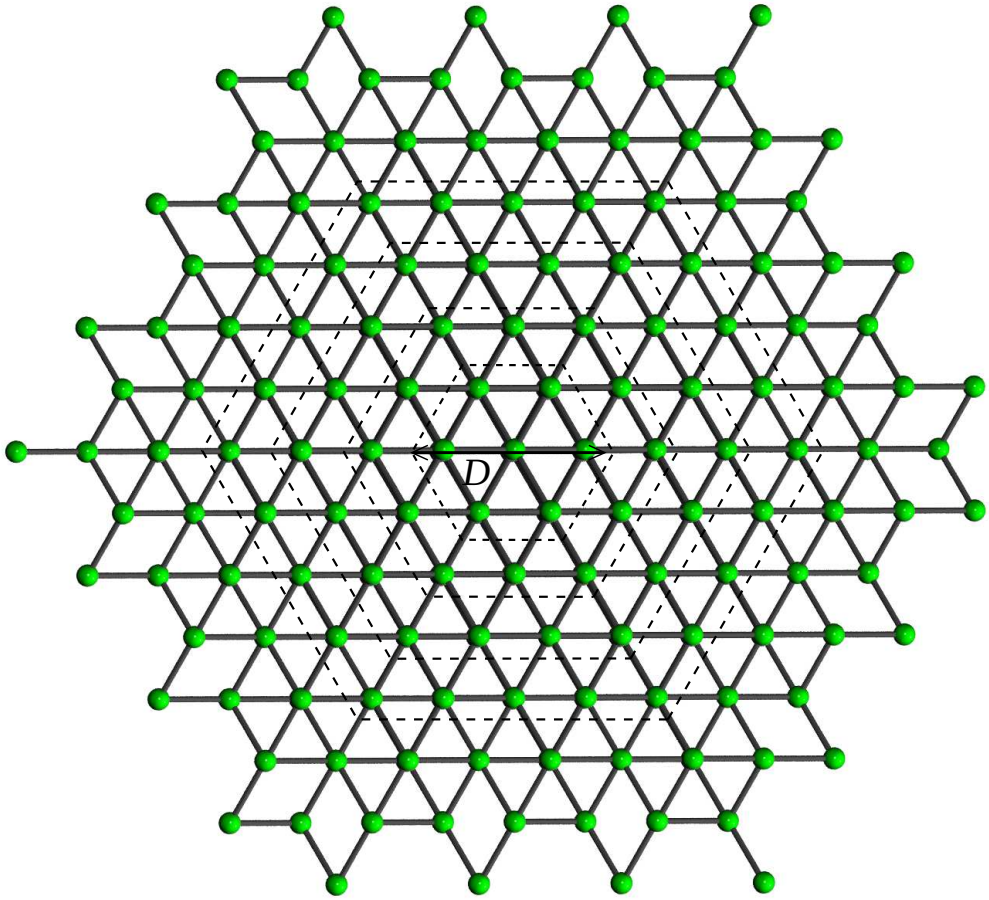

Figura 4.4: Vista ao longo da direção [111] de parte da estrutura cristalina *zinc blende*. As linhas tracejadas definem a morfologia dos nanofios enquanto que a seta horizontal ilustra como o diâmetro dos fios, representado pela letra D, foi definido.

os efeitos de superfície. Estes saturadores "imitam" a ligação que os átomos ligados a eles teriam caso a superfície não existisse. Assim, os "hidrogênios" ligados ao cátion (ânion) possuem uma carga fracionária de 1,25 (0,75) equivalente a contribuição de carga do ânion (cátion).

A definição do diâmetro de um nanofio é um tanto subjetiva. Isto deve-se ao fato de que muitos nanofios não possuem um único diâmetro, pois suas superfícies são formadas por faces, o que implica em vários tipos de seções tranversais para estas nanoestruturas. Alguns pesquisadores definiram o diâmetro do nanofio como sendo aquele do menor cilindro que circunscreve o nanofio (KAGIMURA; NUNES; CHACHAM, 2005; MA *et al.*, 2003). Schmidt e colaboradores determinaram a posição em que a densidade de carga total ao longo da direção radial do fio tem seu valor reduzido pela metade e, então, definiram o diâmetro dos nanofios como sendo o dobro deste valor (SCHMIDT *et al.*, 2005). Menezes, considerando o facetamento de um nanofio, utilizou o perímetro do fio e não o diâmetro como a variável relevante para uma descrição representativa da dimensão dessas nanoestruturas (MENEZES, 2006). No nosso trabalho, o diâmetro dos nanofios, representado pela letra D na figura 4.4, foi definido como a maior distância entre os átomos de faces opostas, sem levar em consideração a camada de saturação.

A tabela 4.4 mostra algumas informações estruturais dos nanofios estudados, cujas seções transversais estão representadas na figura 4.5.

Tabela 4.4: Dados estruturais dos nanofios estudados no presente trabalho. O diâmetro dos nanofios foi definido como a maior distância entre os átomos de faces opostas, sem levar em consideração a camada de saturação. Os valores tabelados referem-se às estruturas já otimizadas.

Fio	Átomos In + As(P)	Átomos de "H"	Diâmetro (nm)	
			InAs	InP
NW1	14	18	0,495	0,483
NW2	38	30	0,982	0,955
NW3	74	42	1,474	1,435
NW4	122	54	1,975	1,916

As aproximações referentes à metodologia foram basicamente as mesmas utilizadas no estudo dos cristais. Entretanto, como os nanofios possuem simetria translacional

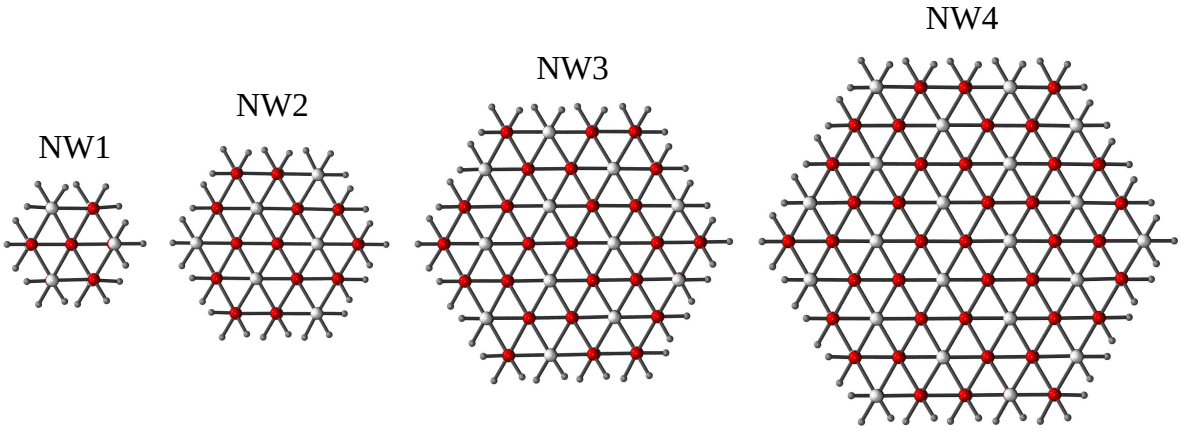

Figura 4.5: Seção transversal dos nanofios estudados. As esferas brancas representam os átomos de In, as vermelhas os de P(As) e as esferas menores os átomos de "H".

somente ao longo da direção de crescimento, dois pontos **k** ao longo dessa direção (até seis pontos **k** foram testados) foram utilizados para a amostragem da zona de Brillouin. As posições atômicas foram relaxadas através do algoritmo do gradiente conjugado até que as forças sobre os átomos fossem menores que 0.03 eV/Å. Para os nanofios de arseneto de índio, passamos a utilizar uma energia de corte de 375 eV, de modo a manter os mesmos critérios adotados nos cálculos de *bulk* descritos anteriormente. Dentro da técnica da célula unitária aumentada, o tratamento de sistemas quase unidimensionais, tais como os nanofios, implica na criação de uma periodicidade artificial. A figura 4.6 ilustra de forma esquemática como a periodicidade é introduzida no caso de nanofios. Para evitar a interação entre os fios de células vizinhas, um vácuo de 8 Å foi utilizado.

4.2.1 Propriedades estruturais

Inicialmente determinamos o parâmetro de rede de equilíbrio dos nanofios (L_0) ao longo do eixo de crescimento. Partindo da distância de equilíbrio no cristal, que é dada pelo tamanho da diagonal principal, $a_0\sqrt{3}$, realizamos uma série de cálculos para diferentes distâncias interatômicas em torno deste valor. Os dados obtidos para a energia total em função do parâmetro de rede dos nanofios foram ajustados por um polinômio de

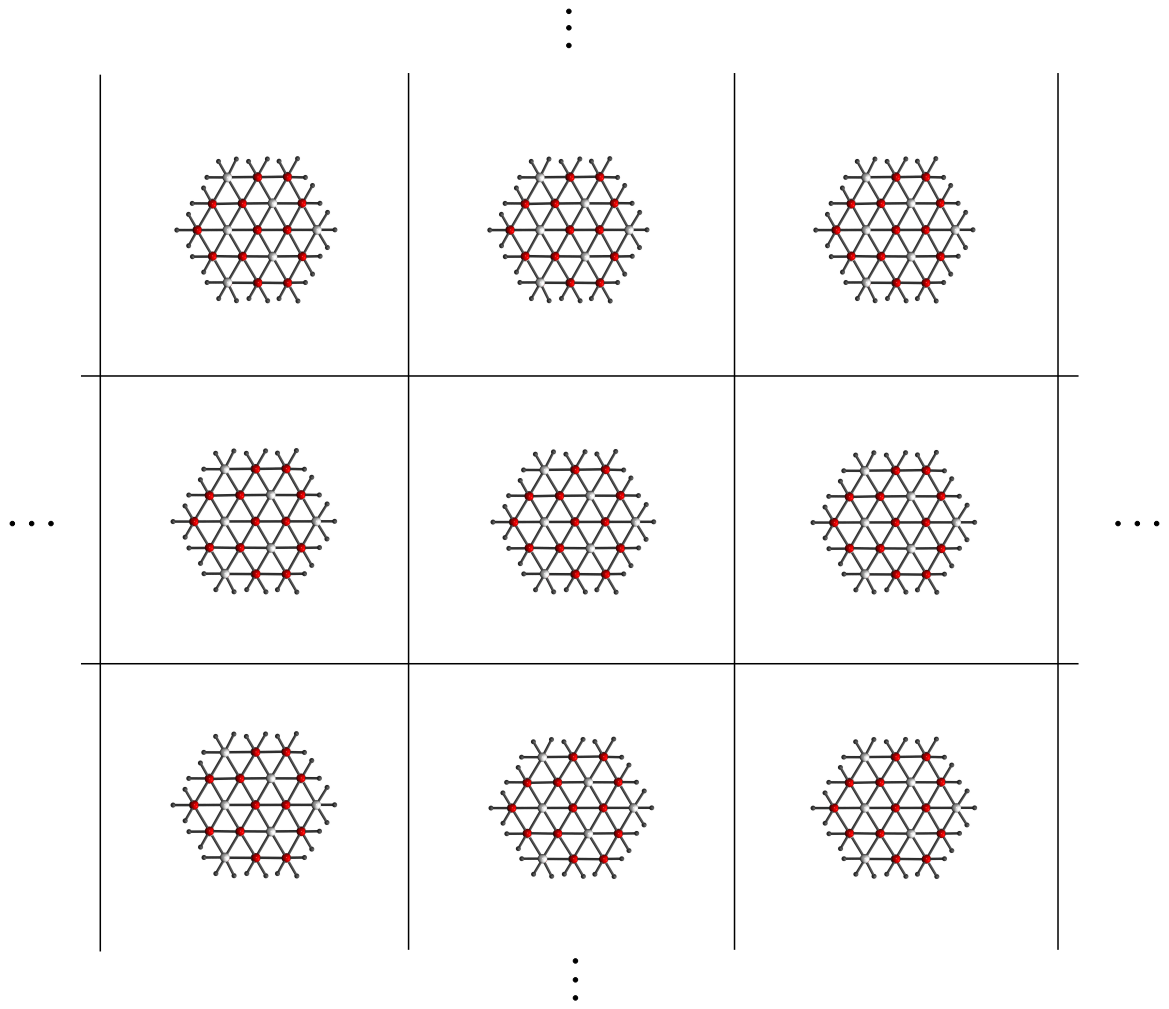

Figura 4.6: Figura ilustrativa da periodicidade artificial que foi utilizada para a simulação dos nanofios. A distância entre os fios em células vizinhas é de 8 Å de modo a garantir que nenhuma interação ocorra entre eles.

segunda ordem e a partir do mínimo deste ajuste foram obtidos os valores de L_0, os quais encontram-se na tabela 4.5.

Tabela 4.5: Valores obtidos para o parâmetro de rede de equilíbrio dos nanofios estudados.

InAs		InP	
D (nm)	L_0 (Å)	D (nm)	L_0 (Å)
0,495	10,344	0,483	10,044
0,982	10,422	0,955	10,119
1,474	10,449	1,435	10,143
1,975	10,462	1,916	10,154

Como pode ser visto, o parâmetro de rede de equilíbrio aumenta com o diâmetro dos nanofios. Isto ocorre porque as ligações químicas que os átomos da superfície realizam são diferentes das ligações químicas realizadas pelos átomos no interior do nanofio. Neste caso em particular, em que os átomos que encontram-se na superfície estão ligados a "hidrogênios", a intensidade destas ligações faz com que as superfícies dos nanofios tenham uma constante de rede menor que nos sistemas *bulk*, ou seja, as superfícies encontram-se tensionadas fazendo com que o parâmetro de rede do sistema como um todo diminua. Com o decréscimo do diâmetro, a contribuição da superfície aumenta e o parâmetro de rede diminui. Tendências opostas foram obtidas para nanofios de Ge crescidos na direção [110] e para nanofios de Si ao longo das direções [110] e [111] (LEU; SVIZHENKO; CHO, 2008; LOGAN; PENG, 2009; PENG *et al.*; 2009).

4.2.2 Propriedades mecânicas

O módulo de Young dos nanofios, Y_{NW}, foi determinado exatamente da mesma maneira como no estudo dos cristais, ou seja, cálculos para os nanofios deformados de -4 a 4% do valor do parâmetro de rede de equilíbrio foram realizados e através de um ajuste

quadrático da energia total com o *strain* obtivemos Y_{NW}, conforme a expressão (4.3). Para determinar Y_{NW} o volume dos nanofios foi calculado pelo volume de um prisma hexagonal regular. A figura 4.7 mostra a variação do módulo de Young dos nanofios em relação ao módulo de Young dos *bulks*.

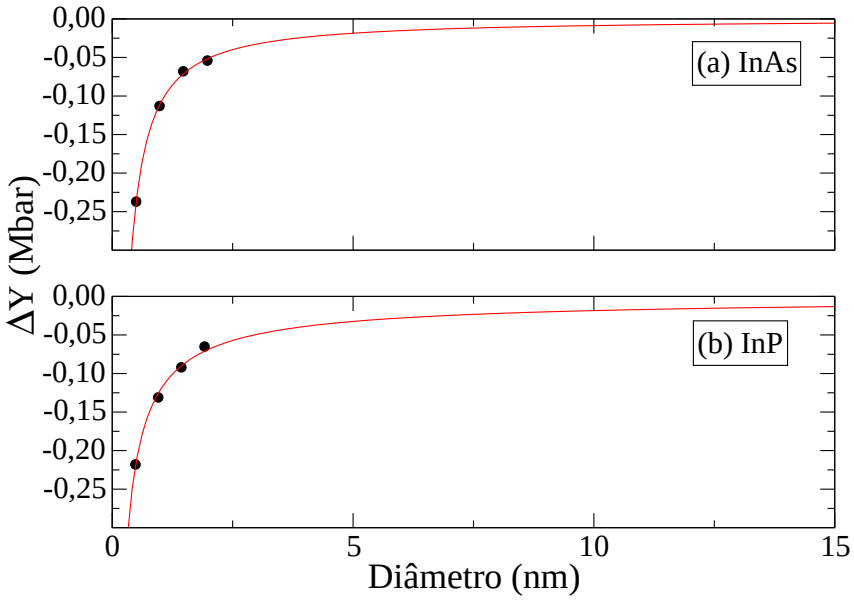

Figura 4.7: Variação do módulo de Young em função do diâmetro. As bolinhas pretas são os resultados obtidos de nossos cálculos. A curva vermelha é um ajuste que propomos descrever, de modo satisfatório, sua variação com a dimensionalidade.

Como pode ser visto, Y_{NW} aumenta com o diâmetro. Isto ocorre devido à diferença de ambiente químico entre os átomos da superfície e os átomos do interior do fio. As duas regiões responderão de forma diferente às influências externas, resultando em um módulo de Young que será uma combinação entre as contribuições da superfície e as contribuições do caroço (*bulk*). Resultados semelhantes foram encontrados para nanofios de Si alinhados nas direções [001], [110] e [111] (LEE; RUDD, 2007; LEU; SVIZHENKO; CHO, 2008). Em nanofios de ZnO, por outro lado, a dependência do módulo de Young com o diâmetro é dependente da direção de crescimento e do tipo de estrutura cristalina dos fios (CHEN *et al.*, 2006; HU; LIU; PAN, 2008; LIANG; UPMANYU; HUANG, 2005). Além disso, Qi, Shi e Wang mostraram, via cálculos de primeiros princípios, que o módulo de Young em nanofios de ZnO não saturados aumenta com a redução do diâmetro dessas

nanoestruturas, enquanto que para os fios com a superfície saturada o módulo de Young diminui (QI; SHI; WANG, 2009).

Baseando-se no simples fato de que a redução dimensional, que leva a um aumento da razão superfície/volume, é o que diferencia o cristal de um nanofio, propomos que os desvios obtidos para o módulo de Young dos nanofios em relação ao do *bulk* são dependentes desta razão, que no caso particular de um prisma hexagonal é dado por $\approx 4{,}62/D$, onde D é o diâmetro do fio. Assim, nossa proposta é ajustar os valores obtidos para Y_{NW} pela expressão:

$$Y_{NW}(D) = Y_0 + \frac{D_1}{D^n}, \tag{4.5}$$

onde Y_0 é o módulo de Young do *bulk* e D_1 e n são parâmetros ajustáveis. D_1 é um fator de escala que corresponde à variação do módulo de Young para um nanofio com um diâmetro de 1 nm. Para ajustar os valores calculados com a expressão (4.5), foi assumido que a partir de 100 nm, $Y_{NW} \approx Y_0$. Os ajustes estão representados pelas curvas vermelhas na figura 4.7. Para os nanofios de InAs, n = 1,10 e D_1 = -1,38 nm^{1,10}, enquanto que para os nanofios de InP estes valores são 0,82 e -0,80 nm^{0,82}, respectivamente. Fica evidente na figura 4.7 que a influência da superfície se faz presente para nanofios com diâmetros menores do que aproximadamente 10 nm.

O comportamento do módulo de Young revelado por nossos resultados para nanofios de InAs foi confirmado experimentalmente por Lexholm e colaboradores (LEXHOLM *et al.*, 2009). Usando técnicas de detecção óptica, eles demonstraram que o módulo de Young dessas nanoestruturas aumenta com o diâmetro. Este, até onde vai o nosso conhecimento, é o primeiro e único trabalho experimental que investiga a dependência das propriedades mecânicas com o diâmetro em nanofios de InAs. Para nanofios de InP, nenhum resultado experimental similar ao citado anteriormente foi reportado até o momento.

Um ajuste linear da variação relativa dos diâmetros dos nanofios em função do *strain* foi utilizado para obter o coeficiente de Poisson desses materiais através da expressão (4.4) que, para sistemas unidimensionais (LEU; SVIZHENKO; CHO, 2008), passa a ser:

$$\frac{\Delta D}{D} = -\nu\epsilon, \tag{4.6}$$

onde D é o diâmetro e ΔD é a variação do diâmetro. A figura 4.8 ilustra a dependência do coeficiente de Poisson com o diâmetro dos nanofios de InAs e InP.

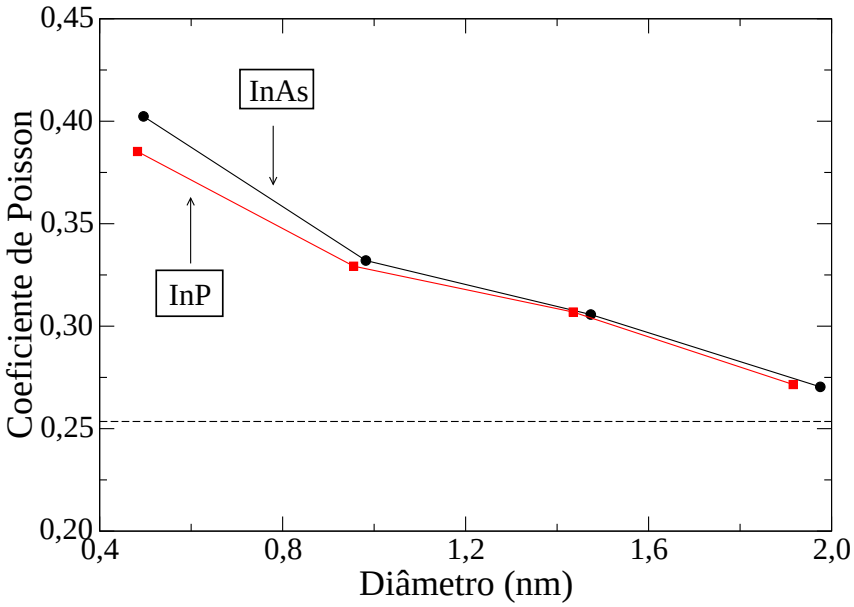

Figura 4.8: Coeficiente de Poisson *versus* diâmetro. A linha horizontal tracejada demarca um valor médio de ν_0 dos materiais *bulk* já que os valores são bem próximos, como pode ser visto na tabela 4.3.

Como mostrado na figura 4.8, o coeficiente de Poisson diminui com o diâmetro. Além disso, assim como no material *bulk*, os coeficientes de Poisson em nanofios de InAs e InP possuem valores semelhantes, com diferenças significativas somente para valores de diâmetro menores que 1 nm.

É importante ressaltar que o valor numérico do módulo de Young e do coeficiente de Poisson dependem da definição do diâmetro dos nanofios. Entretanto, a tendência apresentada por estas propriedades é independente da definição utilizada.

4.2.3 Propriedades eletrônicas

As estruturas de bandas para diferentes diâmetros dos nanofios de InAs e InP podem ser visualizadas, respectivamente, nas figuras 4.9 e 4.10.

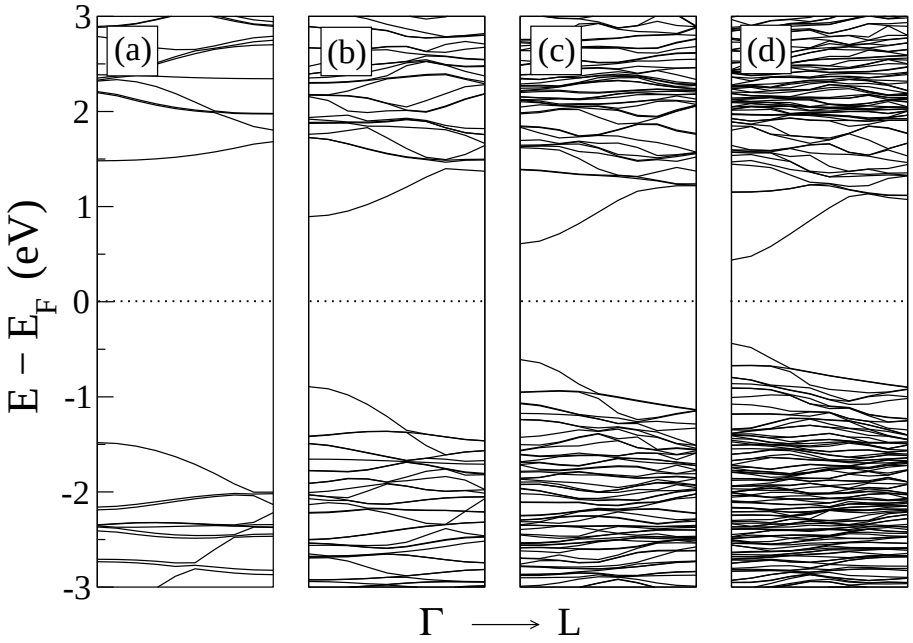

Figura 4.9: Estruturas de bandas para nanofios de InAs. (a) $D = 0{,}495$ nm, (b) $D = 0{,}982$ nm, (c) $D = 1{,}474$ nm, e (d) $D = 1{,}975$ nm. A linha pontilhada representa a energia de Fermi.

Como esperado, o confinamento quântico aumenta a separação em energia dos níveis VBM e CBM fazendo com que o *gap* de energia, E_g^{NW}, aumente com a redução do diâmetro. Assim como nos sistemas cristalinos, o VBM possui um caráter predominantemente p do ânion, enquanto que o CBM é dominado pelos orbitais s do In hibridizados com os orbitais s do ânion. As contribuições relativas para estes níveis podem ser visualizadas na figura 4.11 que ilustra as densidades de estados projetadas.

Pelos mesmos argumentos utilizados na análise do módulo de Young, propomos que o *gap* dos nanofios, $E_g^{NW}(D)$, é dependente da razão superfície/volume:

$$E_g^{NW}(D) = E_g + \frac{D_1}{D^{\alpha}}, \tag{4.7}$$

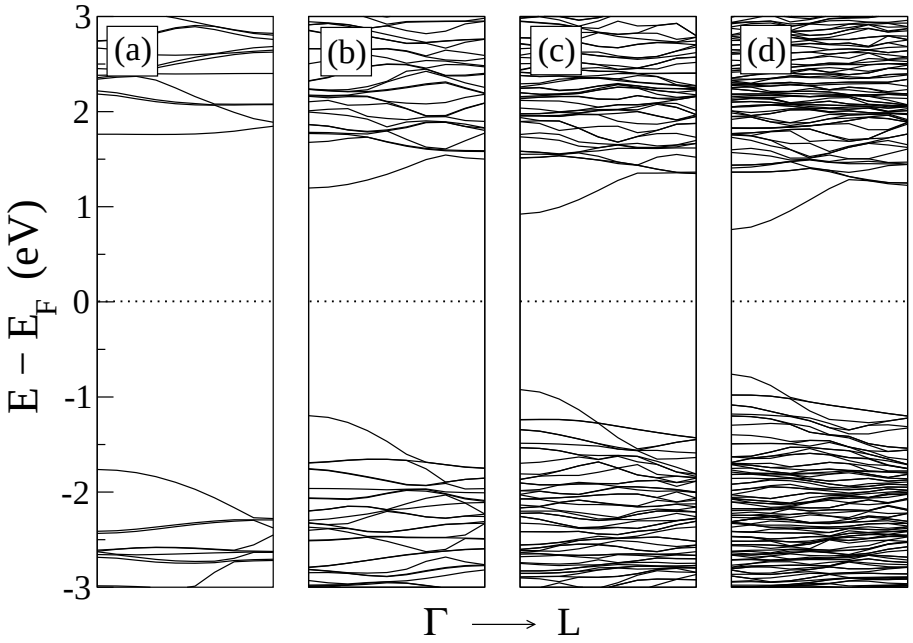

Figura 4.10: Estruturas de bandas para nanofios de InP. (a) $D = 0{,}483$ nm, (b) $D = 0{,}955$ nm, (c) $D = 1{,}435$ nm, e (d) $D = 1{,}916$ nm. A linha pontilhada representa a energia de Fermi.

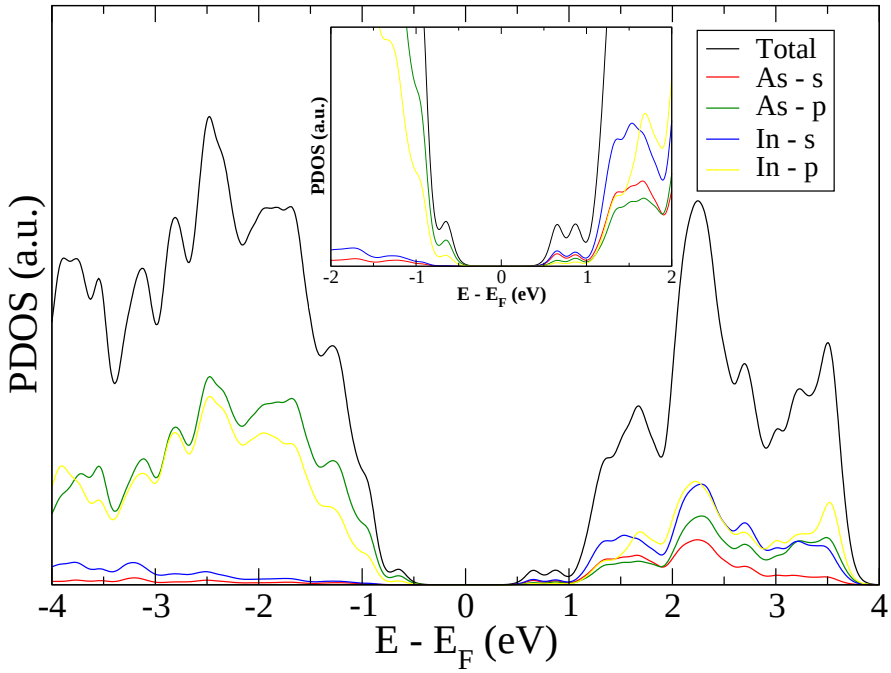

Figura 4.11: Densidade de estados projetadas para o nanofio de InAs com $D = 1{,}474$ nm. A imagem menor no centro consiste em um ampliação da PDOS nas proximidades do VBM e CBM.

onde E_g é o *gap* do *bulk* e D_1 e α são parâmetros ajustáveis. D_1 é um fator de escala que neste caso é a variação no *gap* de energia para nanofios com diâmetros de 1 nm. Os ajustes a partir da expressão (4.7) estão ilustrados na figura 4.12 onde levamos em conta os valores calculados para ΔE_g^{NW}, bem como um conjunto de dados experimentais para nanofios de InP (YU *et al.*, 2003) e InAs (WANG *et al.*, 2008). Assim como no ajuste realizado para a dependência do módulo de Young com o diâmetro, assumimos que para $D \approx 100$ nm, $E_g^{NW} \approx E_g$.

Como pode ser visto da figura 4.12, o aumento no *gap* de energia desses nanofios ocorre a uma taxa menor do que o previsto pelo modelo de uma partícula em uma caixa, que corresponderia a $1/D^2$. Nosso ajuste resulta em α=0,81 e 0,93 para os nanofios de InAs e InP, respectivamente. Para D_1, os valores obtidos foram de 1,94 $\text{nm}^{0,81}$ para os nanofios de InAs e 1,60 $\text{nm}^{0,93}$ para os nanofios de InP. Na figura 4.12, as curvas tracejadas são os ajustes de trabalhos anteriores realizados em nanofios de InAs e de InP, enquanto que as curvas sólidas correspondem ao ajuste que propusemos. Para os nanofios de InAs, ambas as curvas ajustam bem tanto os dados experimentais quanto os valores teóricos que obtivemos. Para os nanofios de InP, por outro lado, o nosso ajuste é nitidamente melhor que o ajuste proposto por Yu e colaboradores (YU *et al.*, 2003). Um ajuste bastante semelhante ao que obtivemos para os nanofios de InP foi publicado recentemente (LI; WANG; GAO, 2010). Neste trabalho os autores, utilizando cálculos de primeiros princípios, mostraram que a variação do *gap* de energia como uma função do diâmetro pode ser descrito por $\Delta E_g = 1,23/D^{0,88}$.

A medida que o diâmetro dos nanofios diminiu, a influência das bordas torna-se mais significativa, ou seja, a razão borda/face aumenta e a lei de escala proposta pode não ser muito precisa para diâmetros pequenos, isso em virtude da dificuldade de definir esta quantidade de forma precisa.

A redução da dimensionalidade também afeta significativamente a curvatura do VBM e do CBM, conforme pode ser visualizado nas figuras 4.9 e 4.10. Fica evidente que ocorre uma diminuição na curvatura desses níveis, o que implica em um aumento das massas efetivas dos portadores de carga com a redução da dimensionalidade, conforme pode ser visto na tabela 4.6.

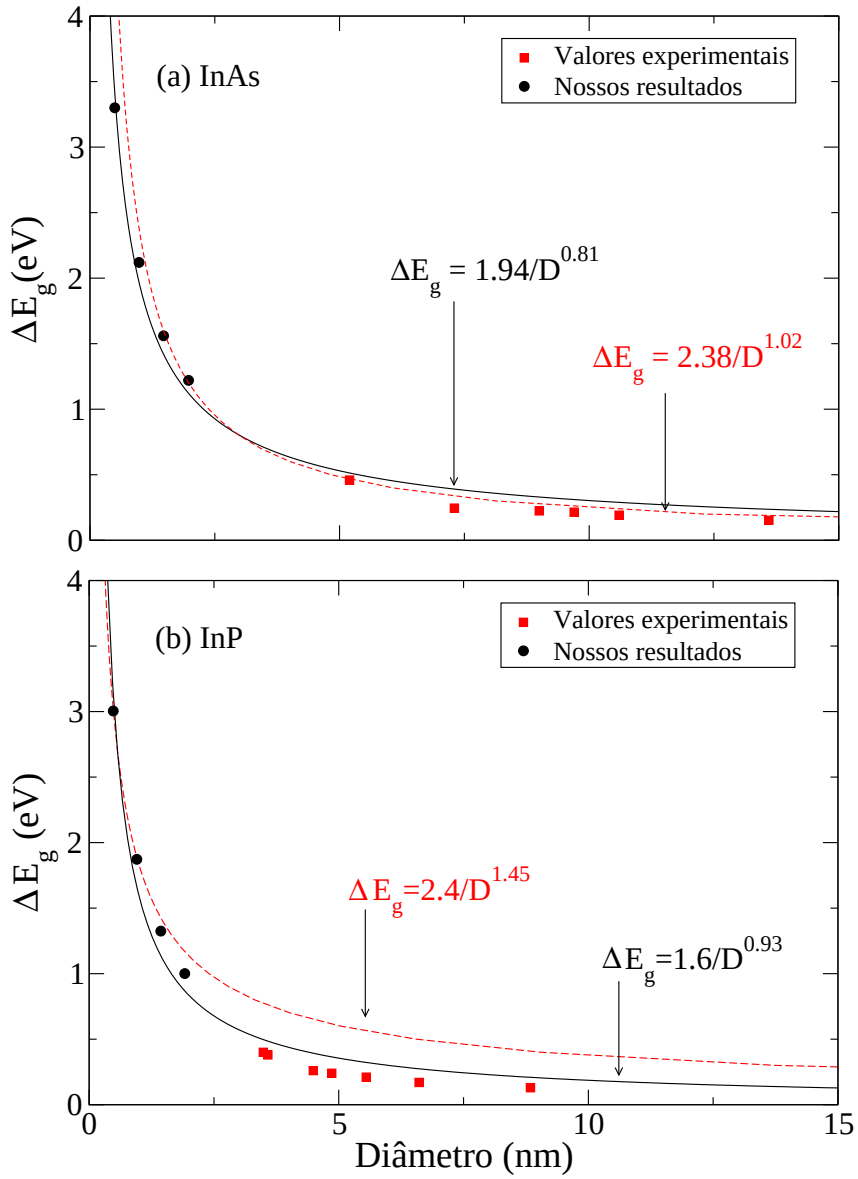

Figura 4.12: Variação do *gap* de energia com o diâmetro dos nanofios de (a) InAs e (b) InP. A curva sólida representa o ajuste deste trabalho enquanto que a curva tracejada, o ajuste de Wang (WANG *et al.*, 2008) e Yu (YU *et al.*, 2003) em (a) e (b), respectivamente.

Tabela 4.6: Variação das massas efetivas de elétrons e buracos nos nanofios estudados. Os valores tabelados estão em unidade de m_0.

	InAs		InP	
D (nm)	m_e^*	m_h^*	m_e^*	m_h^*
$\approx$ 1,0	0,277	0,198	0,489	0,245
$\approx$ 1,5	0,153	0,125	0,244	0,183
$\approx$ 2,0	0,106	0,092	0,182	0,133

Para um dado diâmetro, a massa efetiva dos buracos é menor do que a massa efetiva dos elétrons sendo que esta diferença aumenta com o redução do diâmetro. Tal comportamento ocorre porque o efeito do confinamento quântico depende do ponto **k** na zona de Brillouin, ou seja, o deslocamento do CBM no ponto Γ é maior do que nos outros pontos **k** ao longo da direção [111]. Na verdade, quando um sistema sofre reduções em suas dimensões físicas, os níveis eletrônicos que estavam nas direções que foram confinadas são rebatidos no ponto Γ fazendo com que este seja o ponto mais afetado na zona de Brillouin. O cálculo das massas efetivas dos nanofios foi feito de maneira similar ao dos cristais, descrito na seção 4.1.

A dependência da função trabalho com o diâmetro dos nanofios também foi estudada. A função trabalho, que é a energia necessária para remover um elétron de um determinado material, foi calculada pela expressão:

$$\Phi = V_{vac} - E_f, \tag{4.8}$$

onde V_{vac} é o potencial eletrostático no vácuo e E_f é a energia de Fermi, que definimos estar localizada no topo da banda de valência.

A figura 4.13 ilustra o perfil do potencial eletrostático ao longo de uma das direções perpendiculares ao eixo do nanofio de InAs com $D \approx 1$ nm. Como pode ser visto, na região central, existem oscilações no potencial eletrostático, uma vez que é neste local que o nanofio se encontra. Nas regiões mais distantes do fio, o potencial assume um valor constante e é este valor que tomamos como V_{vac}. Este comportamento do potencial também mostra que o vácuo de 8 Å que foi utilizado é realmente suficiente para evitar a interação entre os nanofios de células unitárias.

Os valores obtidos para Φ estão mostrados na tabela 4.7. Nossos resultados mos-

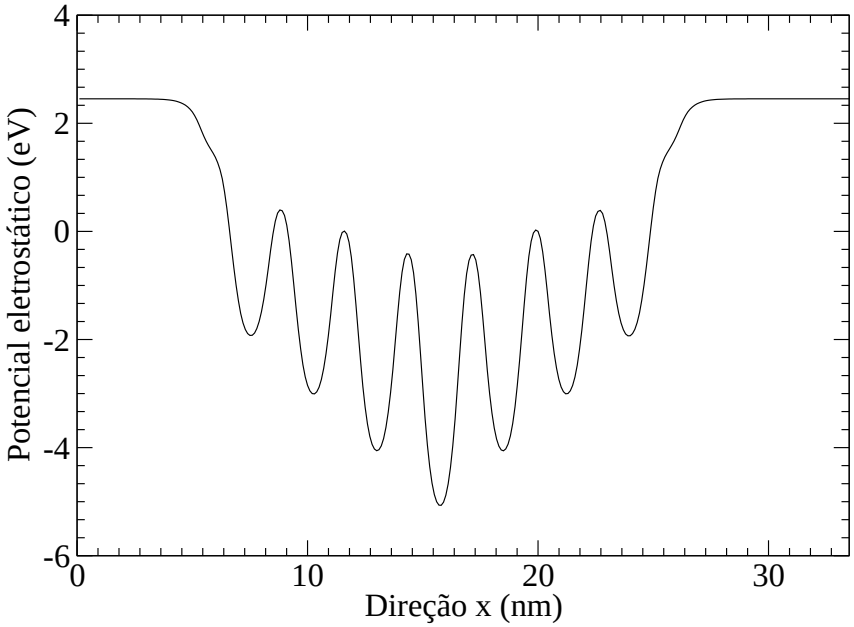

Figura 4.13: Potencial eletrostático ao longo de uma direção perpendicular ao eixo de crescimento do nanofio de InAs com $D \approx 1$ nm.

tram que a função trabalho em nanofios de InAs e InP aumenta monotonicamente com o decréscimo do diâmetro dessas nanoestruturas. Esta tendência também foi observada experimentalmente por Narváez e colaboradores por meio de microscopia no modo Kelvin Probe (NARVÁEZ *et al.*, 2009). Nesta técnica, é possível medir a diferença entre as funções trabalho da amostra e um material de referência quando estes são postos em contato a partir da deflexão da alavanca gerada pela força eletrostática entre a ponta e a amostra. Da tabela 4.7 podemos observar ainda, que a taxa com que a função trabalho aumenta é quase independente do material, e torna-se maior para os nanofios de menor diâmetro, indicando que a sua variação depende principalmente da razão superfície/volume.

Tabela 4.7: Dependência da função trabalho com o diâmetro para os nanofios de InAs e InP.

	Φ (eV)	
D (nm)	InAs	InP
$\approx 0{,}5$	5,84	6,01
$\approx 1{,}0$	5,39	5,55
$\approx 1{,}5$	5,20	5,37
$\approx 2{,}0$	5,12	5,28

4.3 Nanofios de InAs e InP: efeitos de uma tensão mecânica externa

Nos últimos anos, nanofios de InAs e InP têm sido alvo de intenso estudo, uma vez que suas propriedades podem ser otimizadas pelo controle de alguns parâmetros de crescimento. Entretanto, este é o primeiro trabalho que explora as alterações que podem ocorrer em suas propriedades eletrônicas devido a uma tensão mecânica externa. Além de ser um tema pouco explorado, outra motivação para este estudo é que quando estes sistemas são integrados a dispositivos ou depositados em substratos, deformações podem naturalmente serem introduzidas na estrutura cristalina desses materiais.

A influência de deformações da rede cristalina nos estados eletrônicos pode ser descrita pelos potenciais de deformação (BARDEEN; SHOCKLEY, 1950). O potencial de deformação associado com o nível eletrônico i em um nanofio é dado por (LEU; SVIZHENKO; CHO, 2008):

$$a^i = \frac{\partial E_i}{\partial \epsilon}, \tag{4.9}$$

onde ϵ é a deformação axial (*strain*).

Através de um ajuste linear da dependência do autovalor E_i com a deformação ϵ, determinamos o potencial de deformação para o CBM (a^{cbm}), para o VBM (a^{vbm}) e para o *gap* de energia ($a^g = a^{cbm} - a^{vbm}$) no ponto Γ através da expressão (4.9). Os valores obtidos para a^{vbm} e a^{cbm}, para os nanofios de InAs e InP, em função do diâmetro estão listados na tabela 4.8, e como pode ser visto, os potenciais de deformação do VBM e do CBM, tanto para os nanofios de InAs quanto para os nanofios de InP, diminuem com o decréscimo do diâmetro, ou seja, quanto menor for o diâmetro do fio, menor será a influência de tensões mecânicas nos níveis eletrônicos associados ao VBM e ao CBM.

No caso dos nanofios de InAs, para os dois fios de maior diâmetro, o potencial de deformação do VBM é maior do que o potencial de deformação do CBM. Para os dois fios com diâmetros menores, entretanto, $a^{vbm} < a^{cbm}$. Com isso, o potencial de deformação do *gap* possui uma mudança de sinal com o diâmetro do nanofio, ou seja, para os dois nanofios maiores, o *gap* aumenta ou quase não se altera para uma tensão distensiva, mas diminui para uma tensão compressiva. Para os dois fios menores, por outro lado, o *gap* diminui (aumenta) para uma tensão distensiva (compressiva). A dependência do *gap* de

Tabela 4.8: Potenciais de deformação para o VBM, CBM e *gap* para diferentes diâmetros em nanofios de InAs e InP. Os potenciais de deformação são dados em eV.

	InAs			InP		
D (nm)	a^{vbm}	a^{cbm}	a^{g}	a^{vbm}	a^{cbm}	a^{g}
≈ 0,5	-4,03	-6,57	-2,54	-4,26	-6,98	-2,72
≈ 1,0	-6,61	-7,57	-0,96	-6,72	-8,07	-1,35
≈ 1,5	-8,09	-7,74	0,35	-8,28	-8,45	-0,17
≈ 2,0	-8,98	-7,86	1,12	-9,15	-8,66	0,49

energia em função do *strain* para os quatro diâmetros dos nanofios de InAs estudados pode ser visualizada na figura 4.14.

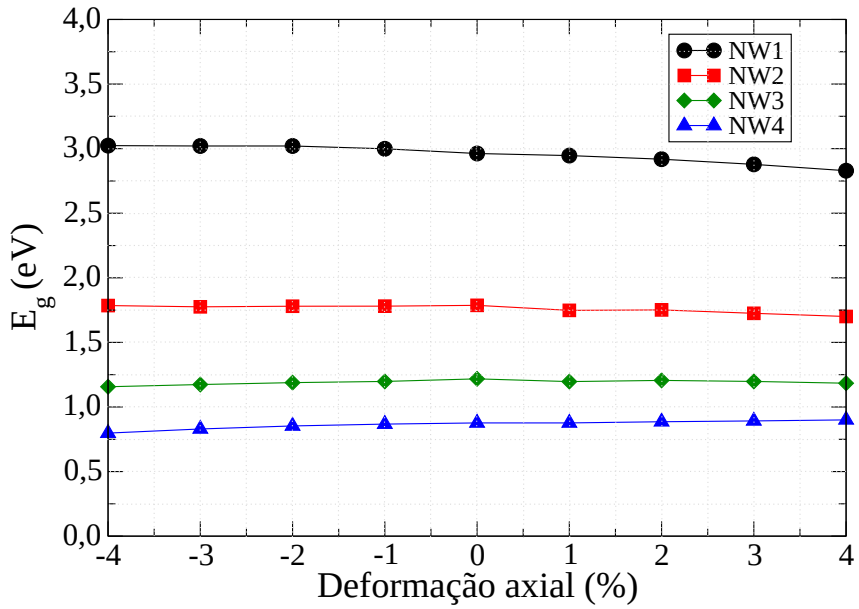

Figura 4.14: *Gap* de energia em função da deformação axial para os nanofios de InAs. A legenda da figura indica o diâmetro dos nanofios cuja notação foi utilizada na figura 4.5.

Para os nanofios de InP, por outro lado, conforme pode ser visto na tabela 4.8, o potencial de deformação do VBM é maior que o do CBM somente para o fio de maior diâmetro e para estes sistemas em particular, conforme ilustrado na figura 4.15, a dependência do *gap* de energia com a deformação não segue um comportamento intuitivo. Para o nanofio com maior diâmetro, o *gap* quase não muda com deformações distensivas en-

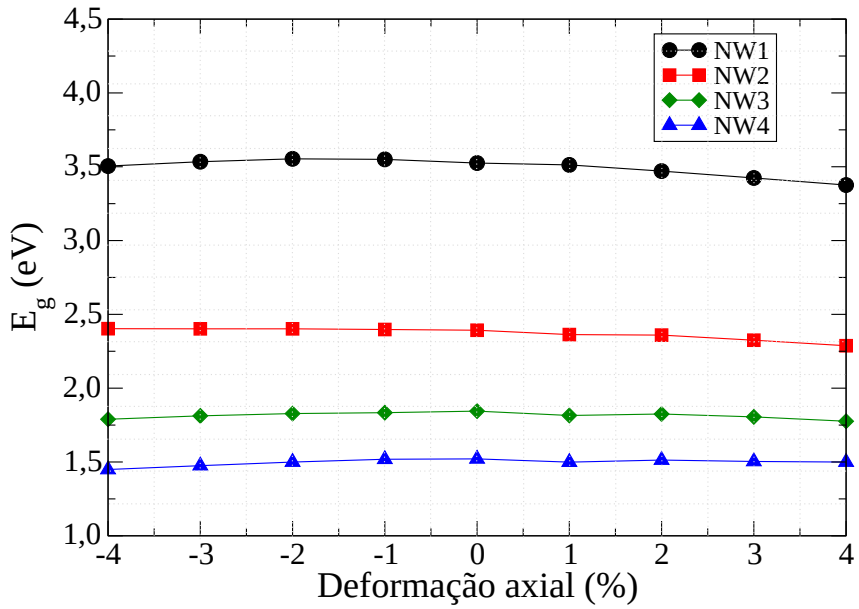

Figura 4.15: *Gap* de energia em função da deformação axial para os nanofios de InP. A legenda da figura indica o diâmetro dos nanofios cuja notação foi utilizada na figura 4.5.

quanto que para deformações compressivas, uma redução do seu valor pode ser observada. Por outro lado, se observarmos as curvas para os outros fios, podemos notar que, independentemente do diâmetro, o *gap* diminui para uma deformação positiva, enquanto que para uma deformação negativa, as três curvas exibem comportamentos distintos. Para o NW3, o *gap* diminui enquanto que para o NW2, o *gap* não varia. Para o nanofio de menor diâmetro, o *gap* de energia aumenta até uma compressão de 2% e para compressões maiores, o *gap* diminui. Esta redução/aumento do *gap* de energia para tensões compressivas também foi observada por Logan e Peng em nanofios de Ge (LOGAN; PENG, 2009). Neste estudo, os autores observaram que os nanofios, com diâmetros variando de 1,8 a 3,7 nm, comprimidos de até 1% do parâmetro de rede de equilíbrio, possuíam um *gap* maior do que na situação de deformação nula. Para compressões maiores, o *gap* diminuia e a redução era proporcional ao diâmetro do fio. A análise da influência de deformações estruturaisno *gap* dessas nanoestruturas sugere a existência de um diâmetro, em torno de 1,5 nm, onde o *gap* de energia praticamente não muda com a aplicação de uma tensão externa.

O potencial de deformação obtido pela expressão (4.9) envolve somente o *strain* axial. No entanto, como discutido anteriormente, este introduz deformações nos diâmetros dos nanofios que são dadas pelo coeficiente de Poisson. O efeito destas deformações radiais

nos níveis eletrônicos irão aparecer como um confinamento quântico adicional e não estão associados com os potenciais de deformação. A influência do *strain* nos níveis eletrônicos pode ser escrita da seguinte forma:

$$\begin{aligned} L_0\left(\frac{dE_i}{dL}\right)_{L=L_0} &= L_0\left(\frac{\partial E_i}{\partial L}\right)_{D=D_0} + L_0\left(\frac{\partial E_i}{\partial D}\frac{\partial D}{\partial L}\right)_{L=L_0} \\ &= \frac{\partial E_i}{\partial \epsilon} - \nu D\frac{\partial E_i}{\partial D}, \end{aligned} \tag{4.10}$$

onde o primeiro termo no lado direito representa os potenciais de deformação, enquanto que o segundo termo está associado ao deslocamento do nível eletrônico E_i devido à variação no diâmetro do nanofio.

Para estimar o grau de influência dos dois termos na equação (4.10), consideramos o nanofio de InP com $D \approx 0{,}5$ nm e analisamos duas situações: (i) o nanofio estava deformado axialmente de 4% do parâmetro de rede de equilíbrio, mas com o diâmetro sem deformações radiais; e (ii) tomamos o diâmetro correspondente a um *strain* de 0,04, mas com o nanofio sem deformação axial. Para a configuração (i) ΔE^{cbm} = -0,327 eV e ΔE^{vbm} = -0,154 eV, enquanto que para a configuração (ii) ΔE^{cbm} = 0,010 eV e ΔE^{vbm} = 0,020 eV. Este resultado mostra que o deslocamento dos níveis no ponto Γ devido às deformações axiais são 7,7 e 50 vezes maior para o VBM e CBM, respectivamente, do que os deslocamentos devido às deformações radiais.

As figuras 4.16 e 4.17 ilustram, respectivamente, as estruturas de bandas para os nanofios de InAs e InP de diferentes diâmetros em função da deformação axial. Como pode ser visto, os nanofios sob uma tensão externa podem apresentar propriedades eletrônicas distintas das que eles teriam na situação de equilíbrio. A influência do *strain* nos níveis eletrônicos foi analisada em termos da decomposição espacial da densidade de carga associada a esses níveis. Os níveis que apresentarem maiores componentes ao longo do eixo do nanofio serão mais afetados pelo *strain* axial do que os níveis cuja densidade eletrônica esteja localizada em direções perpendiculares ao eixo do fio. A tabela 4.9 mostra as componentes $s, p_{||}$ e $p_{\perp}$ de três níveis próximos do *gap* de energia nos pontos Γ e L para o nanofio de InAs com menor diâmetro e comprimido de 4% de L_0. Os símbolos $p_{||}$ e $p_{\perp}$ representam as componentes tipo p paralelas e perpendiculares ao eixo do fio, respectivamente.

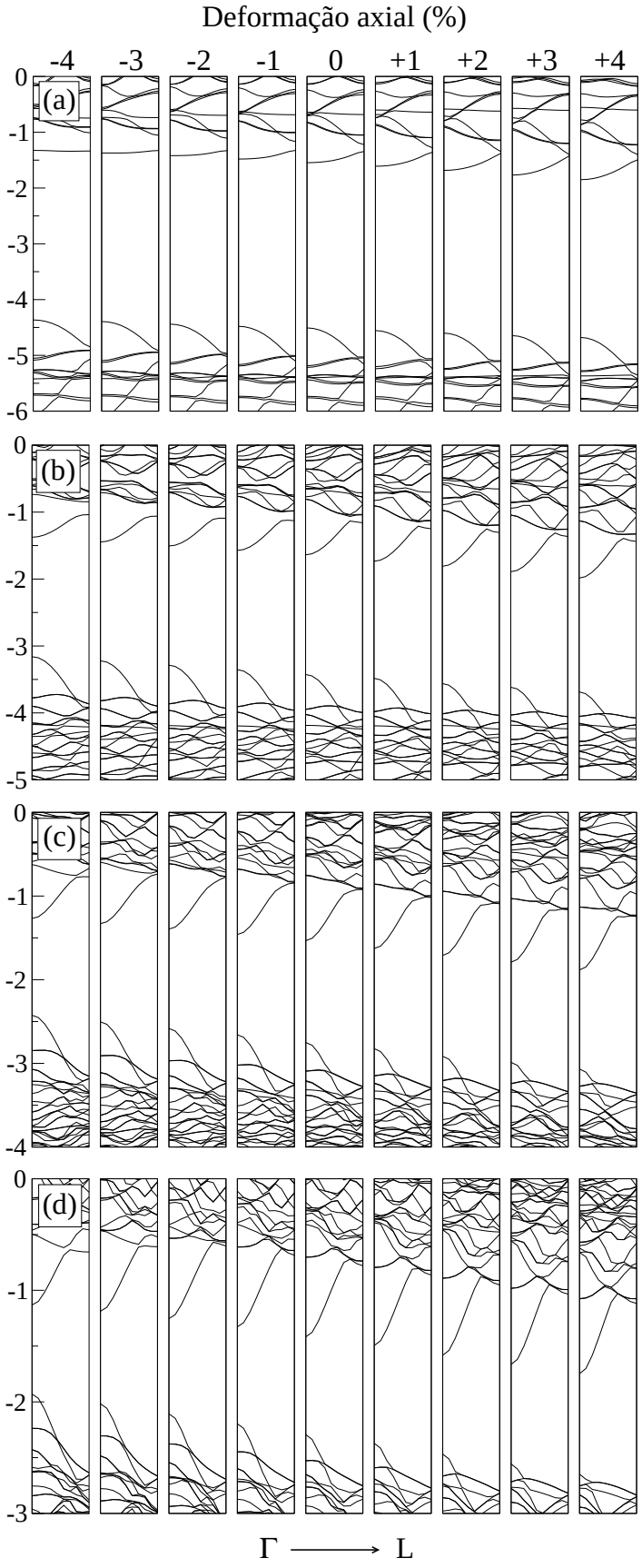

Figura 4.16: Estruturas de bandas dos nanofios de InAs deformados de -4 a 4% do parâmetro de rede de equilíbrio. As imagens em (a), (b), (c) e (d) correspondem aos fios com $D = 0{,}495$ nm, $D = 0{,}982$ nm, $D = 1{,}474$ nm, e $D = 1{,}975$ nm, respectivamente.

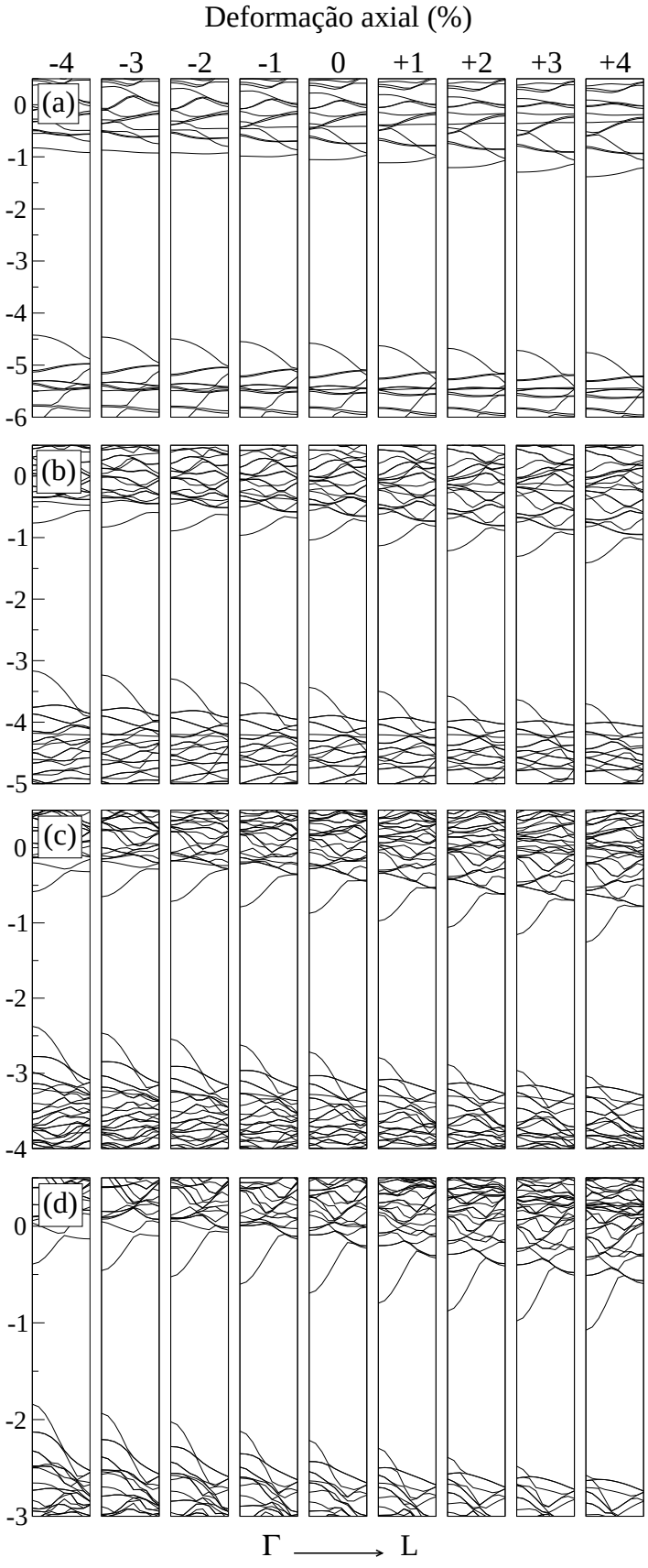

Figura 4.17: Estruturas de bandas dos nanofios de InP deformados de -4 a 4% do parâmetro de rede de equilíbrio. As imagens em (a), (b), (c) e (d) correspondem aos fios com D = 0,483 nm, (b) D = 0,955 nm, (c) D = 1,435 nm, e (d) D = 1,916 nm, respectivamente.

Tabela 4.9: Decomposição da densidade de carga, no ponto Γ e no ponto L, para os níveis próximos do *gap* de energia no nanofio de InAs deformado de -4% do parâmetro de rede de equilíbrio. O nível VBM-1 é o nível logo abaixo do VBM.

	Γ			L		
	s	$p_{\|\|}$	$p_{\perp}$	s	$p_{\|\|}$	$p_{\perp}$
VBM-1	0,056	0,116	0,400	0,028	0,309	0,259
VBM	0,047	0,508	0,022	0,057	0,475	0,048
CBM	0,472	0,017	0,032	0,346	0,066	0,018

Para tornar mais claro o significado das componentes $p_{||}$ e $p_{\perp}$, uma imagem das densidades de carga associadas aos níveis VBM e VBM-1, no ponto Γ pode ser visualizada na figura 4.18.

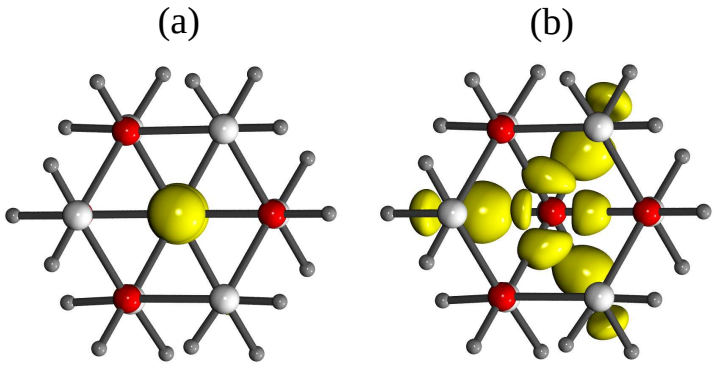

Figura 4.18: Densidade de carga no ponto Γ associada aos níveis (a) VBM e (b) VBM-1 do nanofio de InAs com $D \approx 0{,}5$ nm comprimido em 4% do seu parâmetro de rede de equilíbrio. As isosuperfícies exibidas na figura correspondem a 30% dos seus respectivos valores máximos.

Como pode ser visto, a densidade de carga do VBM está localizada ao longo do eixo do nanofio ($p_{||}$), enquanto que a densidade de carga do VBM-1 encontra-se localizada no plano perpendicular ao eixo do fio ($p_{\perp}$). Na tabela 4.9, podemos ver que o nível VBM possui um caráter $p_{||}$, enquanto que o CBM possui um caráter s. Isto significa que o VBM será mais afetado pelo *strain* axial, o que explica porque a^{vbm} é maior que a^{cbm}. No entanto, a medida que o diâmetro do nanofio diminui, a razão superfície/volume e o coeficiente de Poisson aumentam fazendo com que os efeitos do *strain* em níveis com

maiores componentes s e $p_\perp$ sejam mais pronunciados. Como o CBM possui caráter s, as deformações radiais associadas aos diâmetros menores farão com que a^{cbm} seja maior que a^{vbm}.

A dispersão dos níveis eletrônicos e consequentemente as massas efetivas, também são afetadas pelo *strain*, sendo que tal efeito é mais evidente nos nanofios de menor diâmetro. Nossos resultados mostram que a massa efetiva, tanto dos elétrons quanto dos buracos, apresenta uma leve redução quando os nanofios estão distendidos e aumenta quando estes estão comprimidos. Em particular, para as massas efetivas dos elétrons, isto acontece porque, conforme pode ser visto na tabela 4.9, o CBM possui um caráter $p_{||}$ maior no ponto L do que no ponto Γ fazendo com este nível varie mais em L do que em Γ, o que implica em alterações na dispersão do nível. Esta dependência em $\mathbf{k}$ do CBM com o *strain* leva a uma transição de *gap* direto para indireto. Para os nanofios menores, tal transição ocorre para um *strain* compressivo de 4% para o InAs (figura 4.16 (a)) e de 3% para o InP (figura 4.17 (a)).

Analisando as estruturas de bandas, ilustradas nas figuras 4.16 e 4.17, para os dois nanofios de maiores diâmetros, é possível notar que para uma deformação positiva, a diferença em energia entre os níveis VBM e VBM-1 diminui, enquanto que para uma deformação negativa, ela aumenta. Para entender este comportamento, analisamos a decomposição da densidade de carga para os níveis CBM, VBM e VBM-1 como uma função do diâmetro dos nanofios, conforme mostrada na tabela 4.10.

Tabela 4.10: Decomposição da densidade de carga para os níveis próximos do *gap* de energia nos nanofios de InAs em função do diâmetro. Estes valores são tomados no ponto Γ e referem-se aos nanofios não deformados.

D (nm)	VBM-1			VBM			CBM		
	s	$p_{\|\|}$	$p_\perp$	s	$p_{\|\|}$	$p_\perp$	s	$p_{\|\|}$	$p_\perp$
$\approx$ 0,5	0,092	0,076	0,451	0,041	0,529	0,020	0,466	0,032	0,037
$\approx$ 1,0	0,065	0,395	0,171	0,018	0,548	0,020	0,508	0,022	0,052
$\approx$ 1,5	0,040	0,486	0,093	0,009	0,560	0,016	0,518	0,016	0,060
$\approx$ 2,0	0,028	0,509	0,072	0,006	0,566	0,012	0,520	0,011	0,067

Como pode ser visto, enquanto o VBM e o CBM mantêm seus caráteres para to-

dos os nanofios estudados, o nível VBM-1 não mantém. A medida que os diâmetros dos fios aumentam, o VBM-1 muda seu caráter de $p_{\perp}$ para $p_{||}$. Nesse sentido, a aproximação/afastamento em energia entre os níveis VBM e VBM-1 pode ser entendida da seguinte maneira: como pode ser visto da tabela 4.10, tanto o VBM-1 quanto o VBM possuem caráteres $p_{||}$. Contudo, a massa efetiva associada ao VBM-1 é bem maior do que a massa efetiva do VBM. Assim, embora ambos sejam afetados pelo *strain*, a maior dispersão do VBM fará com que este se desloque mais em energia do que o VBM-1. Com isso, quando o nanofio for distendido, o VBM se aproxima do VBM-1, enquanto que para deformações compressivas o VBM se afasta do VBM-1. Com a redução nos diâmetros dos nanofios, o efeito torna-se menos evidente porque a massa efetiva dos níveis aumenta, ou seja, os efeitos do *strain* passam a competir com os efeitos do confinamento quântico e como pode ser visto para os fios com $D \approx 0{,}5$ nm, a diferença energética entre o VBM e o VBM-1 é aproximadamente constante, independentemente do fio estar comprimido ou distendido.

Capítulo 5

Comportamento da massa efetiva em nanofios de InAs orientados em diferentes direções cristalográficas

Nanofios de InAs parecem ser uma escolha natural para dispositivos eletrônicos de alta velocidade, dada sua elevada mobilidade eletrônica na forma *bulk*. No entanto, um dos principais desafios da nanoeletrônica é manter a alta mobilidade dos portadores de carga à medida que as dimensões do material são reduzidas. Os fatores físicos que podem influenciar a mobilidade dos portadores de carga em nanomateriais são: (i) a temperatura, que reduz o tempo médio entre as colisões e aumenta a taxa de espalhamento dos portadores de carga por fônons, como mostrado por Ford e colaboradores (FORD *et al.*, 2009); (ii) os efeitos de superfície que introduzem centros espalhadores para os portadores e, nesse sentido, a passivação da superfície (HANG *et al.*, 2008) e o crescimento de camadas sobre a superfície dos nanofios (JIANG *et al.*, 2007; VAN TILBURG *et al.*, 2010) podem reduzir de forma significativa a degradação da mobilidade; (iii) o confinamento quântico que afeta a energia e a dispersão dos níveis eletrônicos. Nesse contexto, por meio de cálculos de princípios, estudamos a dependência da massa efetiva e da mobilidade dos portadores de carga com o diâmetro em nanofios de InAs com diferentes direções de crescimento. Os resultados obtidos nesse estudo serão apresentados e discutidos no decorrer deste capítulo.

Os nanofios estudados possuem as seguintes direções e estruturas cristalinas: direção [111] da estrutura blenda de zinco, e direções [0001] e [11$\bar{2}$0] da estrutura wurtzita,

designadas pelas siglas, ZB, WZ1 e WZ2, respectivamente. Assim como nos fios que foram descritos no capítulo anterior, as ligações pendentes nas superfícies dos nanofios foram saturadas com átomos de hidrogênio fracionário. Os diâmetros dos fios, neste caso em particular, foram definidos pelo raio do cilindro que engloba todos os átomos do fio, inclusive os da camada de saturação. A tabela 5.1 mostra algumas informações estruturais dos nanofios estudados, cujas seções transversais representativas estão ilustradas na figura 5.1.

Tabela 5.1: Dados estruturais dos nanofios de InAs crescidos em diferentes direções cristalinas. Os valores dos diâmetros referem-se as estruturas já otimizadas.

D (nm)	Átomos In + As	Átomos de "H"	Estrutura cristalina
1,32	38	30	ZB
1,82	74	42	ZB
2,32	122	54	ZB
0,83	12	12	WZ1
1,62	48	24	WZ1
2,46	108	36	WZ1
1,54	24	16	WZ2
2,33	54	24	WZ2
3,12	96	32	WZ2

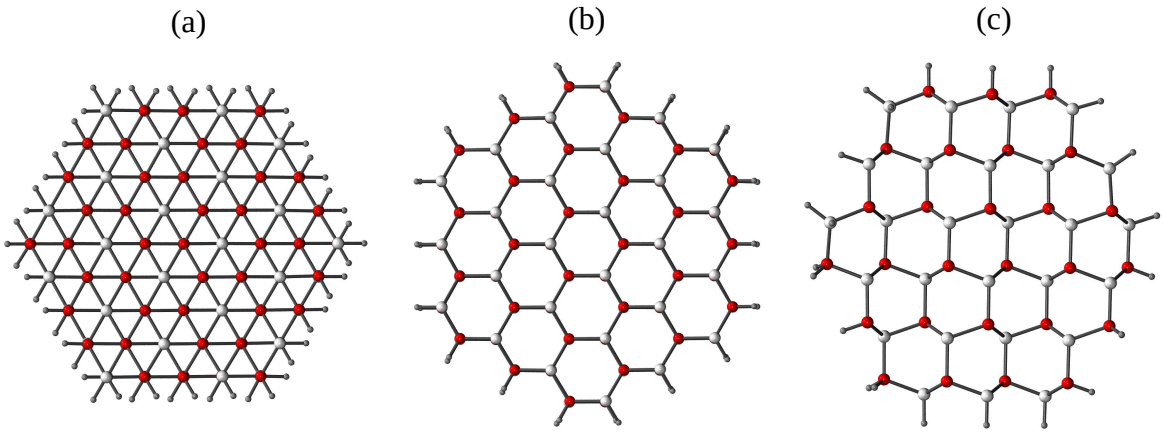

Figura 5.1: Geometria otimizada dos nanofios de InAs alinhados ao longo das direções (a) [111] da estrutura blenda de zinco (ZB); (b) [0001] (WZ1) e, (c) [11$\bar{2}$0] (WZ2) da estrutura wurtzita. As esferas brancas representam os átomos de In, as vermelhas os átomos de As e as esferas menores os átomos de "H".

A metodologia utilizada neste estudo foi aquela descrita na seção 4.2. Contudo, como os nanofios possuem estruturas cristalinas distintas e, portanto, células unitárias diferentes, os números de pontos **k** utilizados para representar a zona de Brillouin das estruturas estudadas, tal que a convergência na energia total fosse menor do que 5 meV por célula unitária das estruturas ZB, WZ1 e WZ2, foram 2, 4 e 6, respectivamente.

O parâmetro de rede de equilíbrio dos nanofios foi determinado a partir de uma série de cálculos para diferentes tamanhos de células unitárias. Para as estruturas WZ1 e WZ2, este permaneceu constante para os três diâmetros analisados. Para os fios WZ1, o valor encontrado foi de ≈ 7,0 Å enquanto que para os fios WZ2 obtivemos um valor de ≈ 4,28 Å. Para os nanofios com estrutura ZB, assim como discutido no capítulo anterior, o parâmetro de rede diminui com o descréscimo do diâmetro sendo de 10,42 Å para o nanofio com D = 1,32 nm, 10,45 Å para o nanofio com D = 1,82 nm e de 10,46 Å para o nanofio com D = 2,32 nm. É interessante notar que para os nanofios com estrutura cristalina hexagonal, o parâmetro de rede manteve-se aproximadamente constante com a redução de seus diâmetros, enquanto que para os nanofios com estrutura cúbica, o parâmetro de rede diminuiu com a redução da dimensionalidade. Além disso, enquanto o valor obtido para o parâmetro de rede dos nanofios WZ1 aumentou em relação ao parâmetro de rede do cristal de InAs (6,98 Å), o parâmetro de rede de equilíbrio dos fios WZ2, diminuiu em relação ao do *bulk* (4,37 Å). Os valores obtidos para os parâmetros de rede do cristal a = 4,37 Å e c = 1,60 Å estão de acordo com outros resultados teóricos (SHU *et al.*, 2010; ZANOLLI *et al.*, 2007).

Uma vez determinado o parâmetro de rede dos nanofios, passamos para o estudo de suas propriedades eletrônicas. A figura 5.2 ilustra as estruturas de bandas para os nanofios de InAs crescidos nas direções [111], [0001] e [11$\bar{2}$0] como uma função do diâmetro. Como era de se esperar, à medida que o raio do nanofio diminui, da direita para a esquerda na figura 5.2, um aumento do *gap* de energia é observado como uma consequência do confinamento quântico.

O topo da banda de valência, para todos os nanofios estudados, é um nível não degenerado com uma grande dispersão, enquanto que o nível imediatamente abaixo dele (VBM-1) é bidegenerado para os nanofios ZB e não degenerado para os nanofios WZ apresentando uma dispersão menor que o VBM em todos os casos. As características desses níveis estão relacionadas à simetria do sistema. No cristal de InAs com estrutura

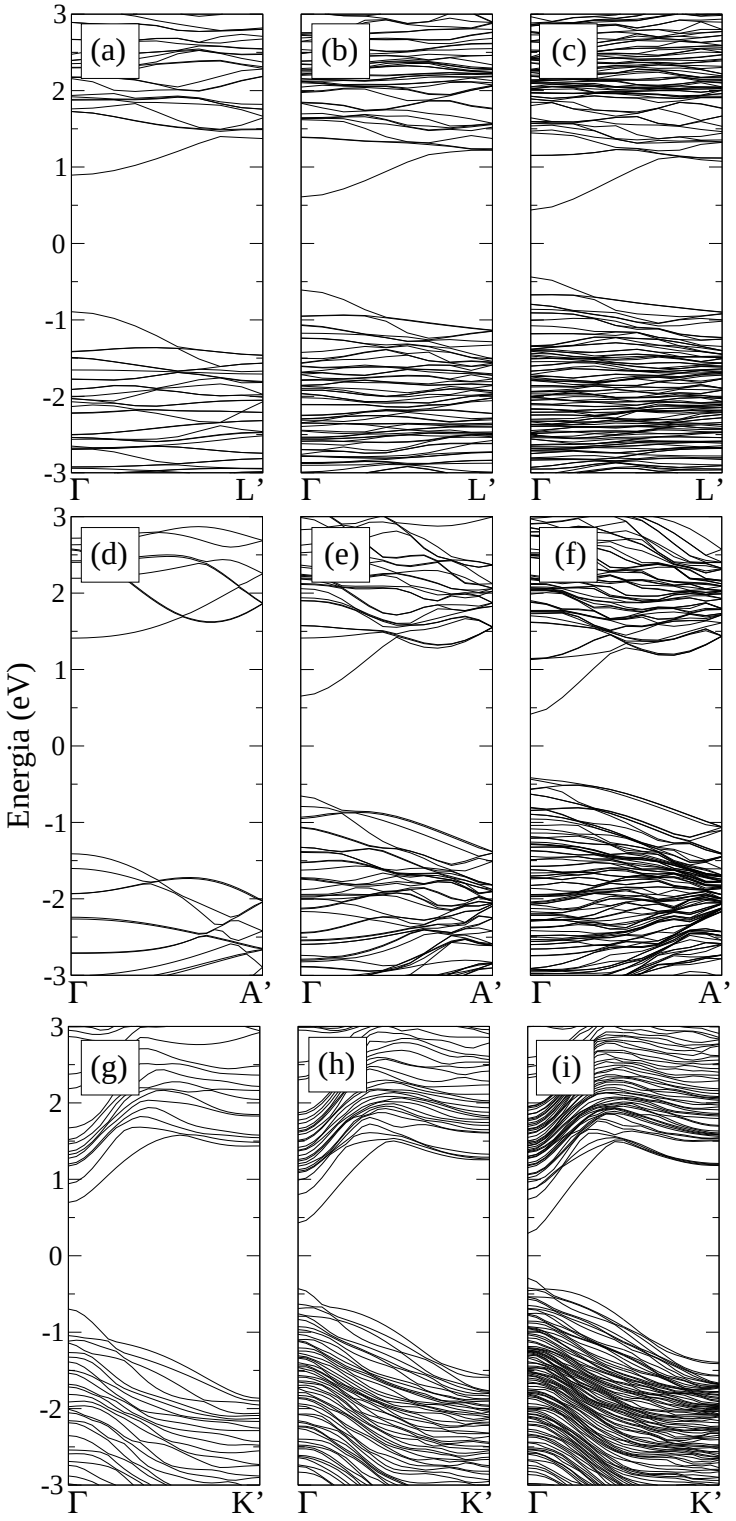

Figura 5.2: Estruturas de bandas dos nanofios de InAs ZB com diâmetros (a) 1,32 nm (b) 1,82 nm e (c) 2,32 nm; WZ1 com diâmetros (d) 0,83 nm (e) 1,62 nm e (f) 2,46 nm e WZ2 com diâmetros (g) 1,54 nm (h) 2,33 nm e (i) 3,12 nm.

cristalina ZB, o topo da banda de valência é triplamente degenerado, enquanto que no cristal com estrutura WZ (teórico) é bidegenerado. Assim, quando os fios são construídos ocorre uma quebra da degenerescência do VBM, resultando em um nível bidegenerado (VBM-1) e um monodegenerado (VBM) para os nanofios ZB e dois níveis não degenerados (VBM e VBM-1) para os fios WZ1 e WZ2.

Comparando as estruturas de bandas dos fios (figura 5.2) com a estrutura de bandas do *bulk* de InAs (figura 4.2 a), podemos notar que existe uma inversão energética nos níveis do VBM, ou seja, o nível com maior dispersão (monodegenerado) encontra-se acima do nível menos dispersivo nos nanofios. Além disso, como pode ser visto na figura 5.2, a diferença em energia entre esses dois níveis aumenta com a redução do diâmetro como resultado do confinamento quântico, que aumenta a energia de separação entre os subníveis quando o diâmetro do nanofio diminui. Assim, deve existir um diâmetro crítico D_c para o qual o ordenamento do *bulk* é reestabelecido. Para estimar o valor de D_c, a diferença de energia entre o VBM e o VBM-1 para os três diâmetros das três estruturas estudadas foi determinada e a dependência dessa diferença energética com o diâmetro foi ajustada por uma reta como pode ser visualizado na figura 5.3.

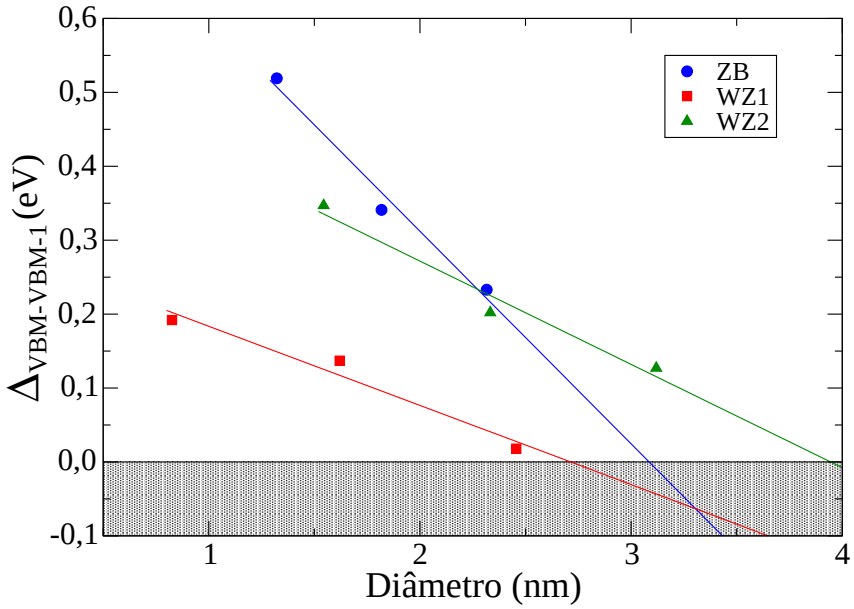

Figura 5.3: Diferença entre os níveis VBM e VBM-1 como uma função do diâmetro dos nanofios de InAs para as direções [111] da estrutura blenda de zinco, [0001] e [11$\bar{2}$0] da estrutura wurtzita.

Com pode ser visto da figura 5.3, os três valores para os quais a diferença em energia entre o VBM e o VBM-1 vai a zero são aproximadamente: 2,7 nm, 3,1 nm e 3,9 nm para os nanofios ZB, WZ1 e WZ2, respectivamente. Assim, espera-se que acima destes diâmetros, o comportamento do *bulk* seja observado.

As massas efetivas dos elétrons e dos buracos para estes sistemas foram determinadas de maneira similar ao procedimento utilizado para obter estas quantidades nos cristais (seção 4.1). A figura 5.4 ilustra a dependência da massa efetiva dos portadores de carga com o diâmetro dos nanofios e como pode ser visto, a massa efetiva aumenta com a redução da dimensionalidade, o que implica em uma redução na mobilidade dos elétrons e dos buracos. A maioria dos trabalhos existentes na literatura, que avaliam a dependência da mobilidade eletrônica com o diâmetro em nanofios de InAs, assumem que a variação na mobilidade é uma consequência do espalhamento dos elétrons pela rugosidade da superfície, que aumenta com o aumento da razão área/volume (FORD *et al.*, 2009; DAYEH; YU; WANG, 2009; THELANDER *et al.*, 2004). Contudo, neste estudo, possíveis defeitos na estrutura cristalina do fio e estados de superfície não estão sendo levados em consideração, o que mostra que a rugosidade da superfície não é o único fator que influencia a variação da mobilidade nos nanofios.

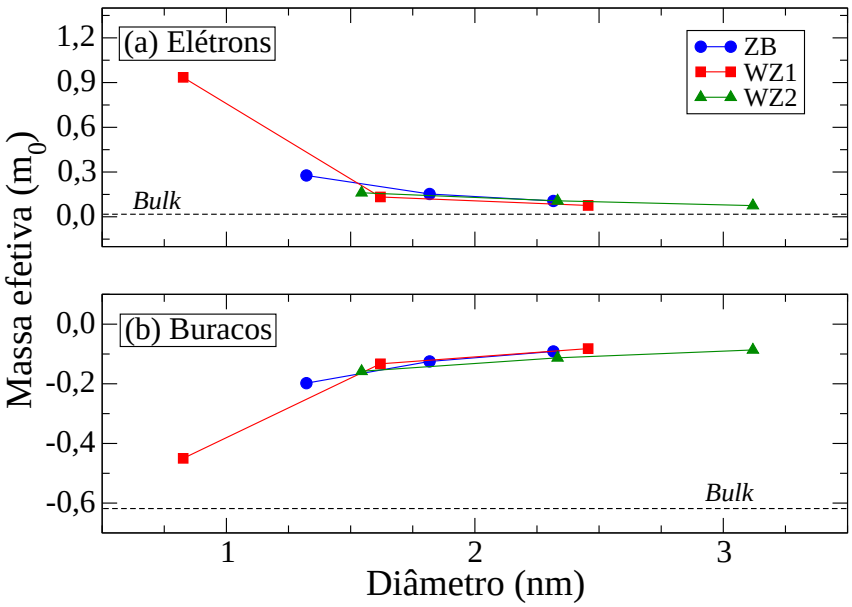

Figura 5.4: Massa efetiva dos (a) elétrons e dos (b) buracos para as três estruturas cristalinas dos nanofios de InAs em função do diâmetro. As linhas horizontais tracejadas na figura representam as massas efetivas experimentais do sistema na forma *bulk*.

É interessante notar, da figura 5.4, que a massa efetiva dos buracos nos nanofios é menor que a massa efetiva dos buracos no material *bulk*. Como discutido anteriormente, isso acontece porque o nível de maior dispersão encontra-se no topo da banda de valência nos nanofios, ao contrário do que ocorre no cristal.

Para tornar a análise mais clara, foi feita uma estimativa das mobilidades dos elétrons e dos buracos usando a aproximação do tempo médio entre colisões (ASHCROFT; MERMIN, 1976), ou seja:

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*}, \tag{5.1}$$

onde μ representa a mobilidade dos portadores e τ o tempo médio entre duas colisões consecutivas. A mobilidade nos nanofios pode ser escrita como uma função das mobilidades no material *bulk* de acordo com a expressão:

$$\mu_{NW} = \left(\frac{\tau_{NW}}{\tau_{bulk}}\right)\left(\frac{m^*_{bulk}}{m^*_{NW}}\right)\mu_{bulk}. \tag{5.2}$$

Utilizando as massas efetivas que foram calculadas para os nanofios, as massas efetivas e as mobilidades para o cristal de InAs obtidas experimentalmente e assumindo que o tempo médio entre duas colisões nos nanofios é igual ao do *bulk*, estimamos as mobilidades dos elétrons e dos buracos nos nanofios em função dos seus diâmetros como ilustrado na figura 5.5.

Como pode ser visto, as mobilidades eletrônicas nos nanofios são menores do que no sistema *bulk*, mas ainda são altas, variando de 10^3 a $5\,\mathrm{x}\,10^4$ cm^2/Vs. Para os buracos, nosso modelo mostra que as mobilidades nos nanofios podem ser até cinco vezes maior do que no *bulk*. É importante salientar que nossos resultados estão levando em consideração somente os efeitos de confinamento quântico nas mobilidades dos portadores. Outros efeitos como a rugosidade da superfície e possíveis defeitos, que poderiam atuar como centros espalhadores, alterariam a razão entre os tempos de colisão. Além disso, estes resultados só podem ser comparados com medidas de mobilidade dos portadores realizadas à baixas temperaturas.

Este resultado, que é completamente inesperado especialmente para nanoestruturas, é importante do ponto de vista tecnológico uma vez que é possível obter altas mobilidades em nanofios de InAs tipo-p com diâmetros em torno de 3 nm.

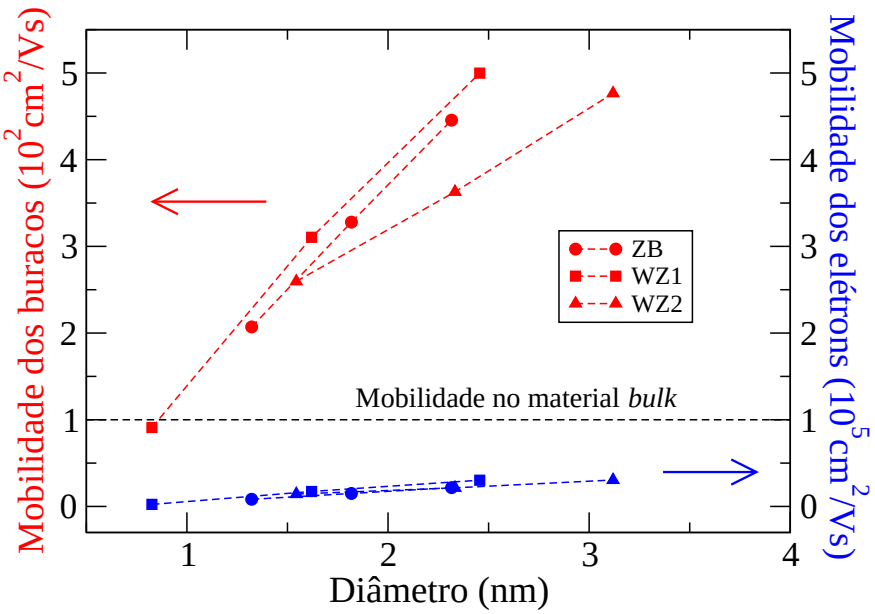

Figura 5.5: Variação da mobilidade dos buracos (curvas em vermelho) e dos elétrons (curvas em azul) em função do diâmetro para as três fases cristalinas dos nanofios de InAs. A linha horizontal tracejada ilustrada na figura representa a mobilidade dos portadores de carga na fase *bulk*.

Capítulo 6

Estabilidade e propriedades eletrônicas de nanofios de InAs dopados com Cd e Zn

A utilização de materiais semicondutores em dispositivos eletrônicos está diretamente ligada a dopagem desses materiais com impurezas que sejam doadoras ou aceitadoras de elétrons. Com a iminente estagnação da tecnologia atual baseada predominantemente em silício, a busca por materiais que possam vir a substituí-lo tem se tornado alvo de intensa atividade da comunidade científica e tecnológica. Vários sistemas nanoestruturados têm sido apontados como possíveis candidatos para assumir o papel de protagonista da indústria de semicondutores. Nesse contexto, nanofios de arseneto de índio têm despertado bastante interesse nos últimos anos. O pequeno *gap* de energia e a alta mobilidade eletrônica desse sistema na forma *bulk*, faz com que nanofios de InAs sejam candidatos naturais para dispositivos eletrônicos de alta velocidade e nanosensores na região do infravermelho. Entretanto, ele pertence a um pequeno grupo de materiais semicondutores onde o nível de Fermi está fixo[1] na banda de condução, o que o torna um sistema intrinsecamente tipo-n. Assim, um dos maiores desafios para a utilização de nanofios de InAs na nanoeletrônica é obter este sistema com canais de condução tipo-p. De fato, poucos trabalhos têm relatado condução do tipo-p nessas nanoestruturas (FORD *et al.*, 2010; HANG *et al.*, 2007; LI *et al.*, 2007; SØRENSEN *et al.*, 2008). Por outro lado,

[1] fenômeno conhecido como *Fermi level pinning*

dispositivos eletrônicos baseados em nanofios de InAs com canal de condução tipo-n têm sido estudados por vários grupos de pesquisa (BRYLLERT *et al.*, 2007; DAYEH *et al.*, 2007; FORD *et al.*, 2009; KHAYER; LAKE, 2009; SCHEFFLER *et al.*, 2009; THELANDER *et al.*, 2010). Nesse sentido, estudamos a estabilidade e as propriedades eletrônicas de nanofios de InAs dopados com Cd e Zn com o objetivo de auxiliar a compreensão destes sistemas tecnologicamente e cientificamente interessantes e desafiadores. Os resultados obtidos serão apresentados e discutidos neste capítulo.

6.1 Estabilidade

A metodologia utilizada nesta parte do trabalho foi basicamente a mesma da descrita na seção 4.2 com exceção de que, para este estudo em particular, utilizamos a aproximação GGA para tratar o potencial de troca e correlação. O uso desta aproximação deve-se ao fato de que os parâmetros estruturais, mais precisamente a razão c/a, dos cristais de cádmio e zinco não são bem descritos pela aproximação LDA (NOVIKOV *et al.*, 1997). A energia de corte para a expansão dos orbitais de Kohn Sham foi aumentada para que os mesmos critérios de precisão dos cálculos anteriores fossem mantidos. Para os sistemas contendo Cd (Zn), utilizamos uma energia de corte de 412 (416) eV. Na tentativa de evitar e/ou minimizar a interação entre as impurezas e suas imagens dobramos o tamanho da célula unitária e, com isso, somente o ponto Γ foi utilizado para representar a zona de Brillouin dessas nanoestruturas.

Para este estudo, utilizamos o nanofio NW2 descrito no capítulo 4, só que agora com duas células unitárias, ou seja, com 136 átomos. Destes 136 átomos da supercélula, 37 são átomos de In, 38 de As, 30 de "H" e 1 átomo de Cd ou Zn, ou seja, analisamos células unitárias com somente um átomo de impureza no sítio do cátion.

Diferentemente de nanotubos, as impurezas podem se localizar em diferentes posições (centrais, intermediárias e superficiais) nos nanofios. Para o nosso caso em particular, conforme ilustrado na figura 6.1, existem seis posições não equivalentes onde as impurezas substitucionais de cádmio e zinco no sítio do cátion podem ser incorporadas.

Antes de estudar a configuração estrutural mais estável do sistema dopado, deter-

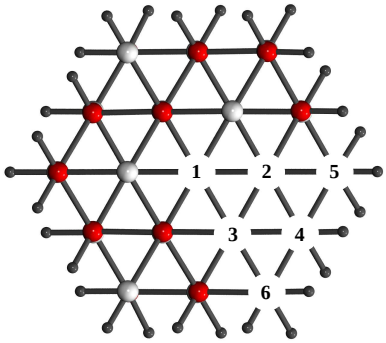

Figura 6.1: Seção transversal do nanofio de InAs mostrando, de forma esquemática, os seis sítios não equivalentes do cátion. As esferas em vermelho representam os átomos de As, em branco os átomos de In e em cinza os átomos de "H".

minamos o parâmetro de rede de equilíbrio do nanofio puro, cujo valor encontrado foi de 10,762 Å. Este parâmetro de rede foi mantido constante nos sistemas dopados. Como era de se esperar, dada as características das aproximações GGA e LDA na descrição de parâmetros estruturais, este valor é maior do que o valor obtido para este mesmo nanofio utilizando a aproximação LDA (10,449 Å - tabela 4.5 do capítulo 4). Além disso, diferentemente da LDA, onde observamos um decréscimo do parâmetro de rede com a redução da dimensionalidade, o parâmetro de rede deste nanofio, obtido via GGA, é aproximadamente o mesmo valor que encontramos para o cristal de InAs (10,758 Å[2]). Esta diferença observada, em cálculos LDA e GGA, nas tendências obtidas para o parâmetro de rede dos nanofios em função de seus diâmetros está sendo estudada, mas não será abordada nesta Tese pois não atende aos nossos objetivos iniciais.

Nas figuras 6.2 e 6.3 estão ilustradas, respectivamente, as geometrias otimizadas para os átomos de Cd e Zn substitucional no sítio do In para seis posições não equivalentes do nanofio exibidas esquematicamente na figura 6.1. Os números nestas imagens são as distâncias de ligação antes (entre parênteses) e depois da substituição do cátion pelo átomo da impureza. Pela análise dessas estruturas observamos que, em geral, quando o Cd é incorporado substitucionalmente na posição do In, as distâncias de ligação com seus primeiros vizinhos não têm grandes alterações se comparadas com as do sistema não dopado, embora uma distorção estrutural maior foi observada para a configuração 6, como pode ser visto na figura 6.2. Para a impureza de Zn, por outro lado, todas as distâncias

[2]Valor obtido para o parâmetro de rede do cristal na direção [111] utilizando a aproximação GGA.

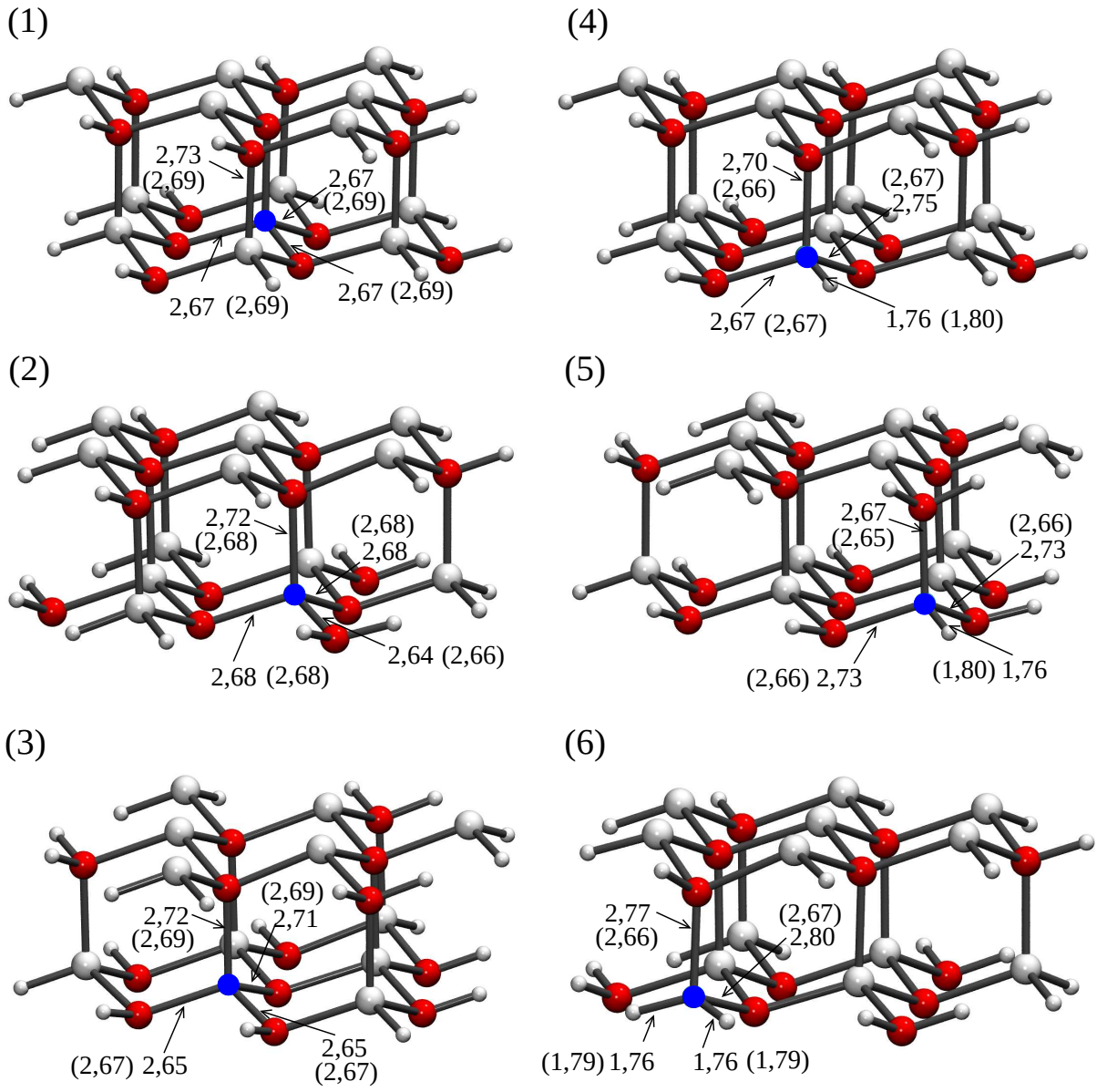

Figura 6.2: Geometria otimizada do nanofio de InAs dopado com Cd para os seis sítios atômicos não equivalentes do cátion. As esferas em vermelho representam os átomos de As, em branco os átomos de In, em azul o átomo de Cd e em cinza os átomos de "H". Os valores entre parênteses representam as distâncias de ligação no nanofio puro. As distâncias de ligação indicadas nas figuras estão em Å.

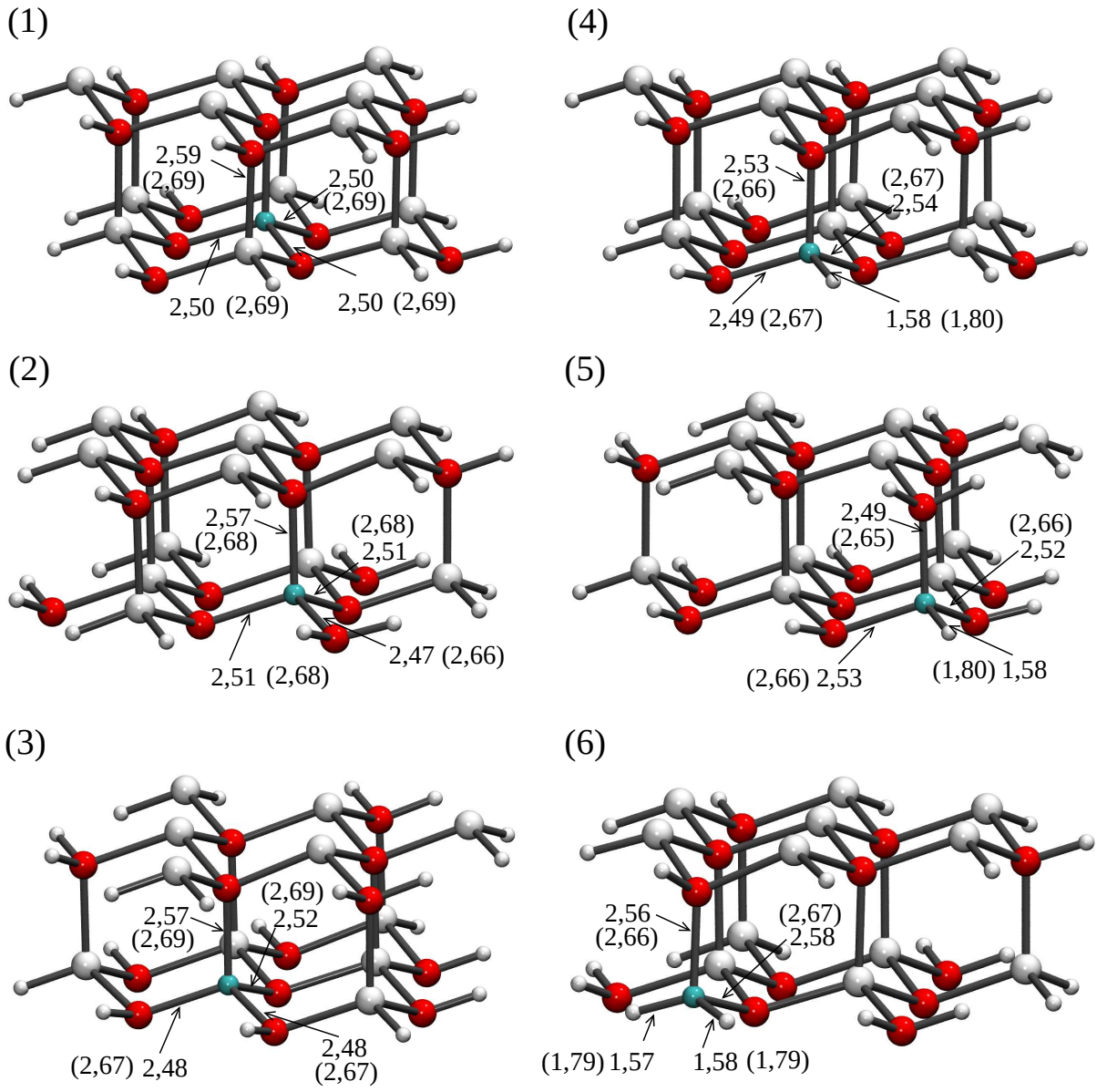

Figura 6.3: Geometria otimizada do nanofio de InAs dopado com Zn para os seis sítios atômicos não equivalentes do cátion. As esferas em vermelho representam os átomos de As, em branco os átomos de In, em azul claro o átomo de Zn e em cinza os átomos de "H". Os valores entre parênteses representam as distâncias de ligação no nanofio puro. As distâncias de ligação indicadas nas figuras estão em Å.

de ligação com seus primeiros vizinhos diminuiram em relação às distâncias de ligação do fio puro (figura 6.3). Estas mudanças estruturais observadas nos nanofios dopados estão relacionadas ao tamanho da impureza introduzida em sua rede cristalina. Como os raios covalentes dos átomos de Cd e de In são bem próximos, diferindo de aproximadamente 3%, a geometria dos nanofios dopados com Cd não é alterada de forma tão significativa quanto a dos nanofios dopados com Zn, cujo raio de covalência difere de $\approx 13\%$ do raio de covalência do cátion.

A figura 6.4 mostra a energia total para o nanofio dopado com Cd (figura 6.4 (a)) e para o nanofio dopado com Zn (figura 6.4 (b)) em função da posição da impureza. As curvas vermelhas e pretas exibidas na figura referem-se às configurações não relaxadas e relaxadas, respectivamente. Como pode ser visto, a posição mais estável para a impureza de Cd é no centro do nanofio. Além disso, é possível identificar um comportamento quase monotônico da energia total com a posição da impureza, quando esta desloca-se do centro para a superfície do fio. Este resultado corrobora as observações experimentais de que cerca de 75% das impurezas de Cd em nanofios de InAs são incorporados no região central do fio e 25% próximo ou na superfície do nanofio (HANG *et al.*, 2007), embora o diâmetro dos nanofios estudados sejam bem menores do que o dos nanofios obtidos experimentalmente. Para a impureza de Zn, por outro lado, como pode ser visto na figura 6.4 (b), existe uma leve preferência pelas posições superficiais 4 e 6. Contudo, as diferenças de energias para quando a impureza de Zn está no centro do nanofio e nas posições 4 e 6 são de apenas 0,033 e 0,009 eV, respectivamente. Desta forma, com as temperaturas usuais que estes sistemas são sintetizados, as impurezas de Zn podem distribuir-se ao longo de todo o diâmetro do fio. Este resultado está de acordo com a distribuição de Zn em nanofios de InAs recentemente observada (FORD *et al.*, 2010).

A preferência das impurezas de Cd e Zn pelos diferentes sítios da região central e da superfície dos nanofios foi analisada em termos das influências relativas das relaxações estruturais e do ambiente químico em que estas estão inseridas. Estas duas contribuições foram determinadas a partir das energias totais antes e depois da otimização da geometria dos nanofios. A figura 6.4 mostra as energias totais antes e depois da relaxação estrutural para as impurezas de Cd e Zn nas diferentes posições não equivalentes do átomo de In. A influência do ambiente químico na estabilidade das impurezas aparece devido às diferentes distâncias e tipos de ligações químicas que estas fazem quando entram substitucionalmente

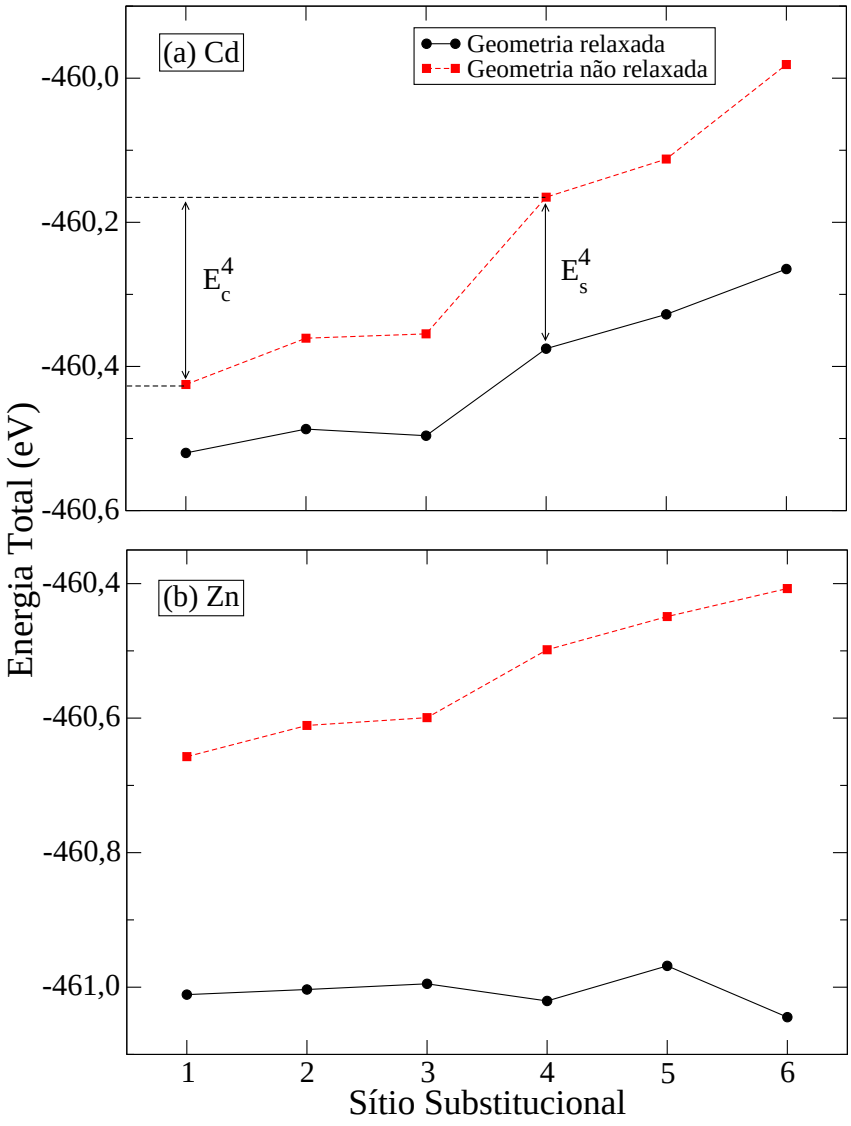

Figura 6.4: Energia total para as seis posições não equivalentes das impurezas de (a) Cd e (b) Zn. As curvas vermelhas e pretas representam, respectivamente, as configurações de geometria não relaxada e relaxada.

em diferentes posições atômicas. Como pode ser visto nas figuras 6.2 e 6.3, na configuração 1 por exemplo, o átomo de Cd/Zn está ligado a quatro átomos de As, enquanto que na configuração 4 eles estão ligados a um átomo de "H" e a três átomos de As. A contribuição energética proveniente do ambiente químico em que a impureza está inserida, que aqui chamaremos de energia química, E_c^n, associada com uma dada posição n da impureza foi calculada pela seguinte expressão:

$$E_c^n = E_T^{n,u} - E_T^{0,u}, \tag{6.1}$$

onde $E_T^{n,u}$ é a energia total da impureza na posição n para a geometria não relaxada e $E_T^{0,u}$ é a energia de referência que tomamos como sendo a energia total da configuração mais estável também para a geometria não relaxada. O índice u que aparece na expressão (6.1) refere-se às coordenadas atômicas não otimizadas (do inglês - *unrelaxed*).

Por outro lado, a contribuição energética proveniente das relaxações estruturais na estrutura cristalina do nanofio induzidas pela presença da impureza, que denominamos de energia de relaxação ou energia de *stress*, para uma dada configuração n, E_s^n, foi calculada como a diferença entre as energias totais das configurações relaxadas e não relaxadas:

$$E_s^n = E_T^{n,u} - E_T^{n,r}, \tag{6.2}$$

onde o índice r refere-se às coordenadas atômicas relaxadas. Na figura 6.4 (a), E_c^n e E_s^n são indicados para a configuração 4.

Com estas definições, quanto maior for a energia química associada com uma determinada configuração, menos estável será esta configuração. Por outro lado, quanto maior for a energia de relaxação, mais estável será a configuração. Assim, a estabilidade relativa resultante entre duas configurações quaisquer n e m será:

$$\Delta E^{n,m} = \Delta E_c^{n,m} - \Delta E_s^{n,m}, \tag{6.3}$$

onde $\Delta E_{c/s}^{n,m} = E_{c/s}^n - E_{c/s}^m$. Assim, quando $\Delta E^{n,m} < 0$ (> 0) a configuração n (m) será mais estável que a configuração m (n).

Considerando as configurações 1 e 6 como representativas da região central e superficial, calculamos a estabilidade relativa entre estas duas situações utilizando a equação (6.3). A estabilidade química relativa foi calculada pela diferença $\Delta E_c^{1,6} = E_c^1 - E_c^6$ en-

quanto que a estabilidade relativa de relaxação foi obtida por $\Delta E_s^{1,6} = E_s^1 - E_s^6$. Fazendo uso das expressões (6.1) e (6.2) encontramos os resultados que estão mostrados na tabela 6.1.

Tabela 6.1: Estabilidades relativas para as impurezas de Cd e Zn localizadas nas posições 1 e 6 exibidas esquematicamente na figura 6.1. Os valores de energia são dados em eV.

Impureza	$\Delta E_c^{1,6}$	$\Delta E_s^{1,6}$	$\Delta E^{1,6}$
Cd	-0,44	-0,19	-0,25
Zn	-0,25	-0,29	0,04

Como $\Delta E^{1,6} < 0$ para o Cd, temos que a configuração 1 é mais estável do que a configuração 6, como ilustrado na figura 6.4 (a). Por outro lado, como $\Delta E^{1,6} > 0$ para o Zn, a configuração 6 será mais estável que a configuração 1, conforme mostra a figura 6.4 (b). Para a impureza de Cd, a redução na energia total devido às relaxações estruturais para a posição 6 é aproximadamente três vezes maior do que para o sítio 1. Contudo, isto não é suficiente para alterar o ordenamento energético resultante de uma maior desestabilização química dos sítios da superfície. Com isso, impurezas de Cd em nanofios de InAs preferem a região central do fio, devido ao alto custo energético proveniente das ligações químicas "erradas" na região superficial. Para a impureza de Zn, a redução da energia total devido às relaxações estruturais da configuração 6 para a configuração 1 é quase duas vezes maior. Este valor, embora menor do que para o Cd, é suficiente para tornar os sítios da superfície levemente mais estáveis do que os sítios na região central do fio. Na realidade, a diferença de energia de quando o átomo de Zn encontra-se na superfície ou na região central do nanofio é de algumas dezenas de meV, que é baixa o suficiente para que possamos concluir que todos os sítios são igualmente prováveis.

Com o intuito de verificar se a estabilidade dessas impurezas é alterada com a redução da dimensionalidade, realizamos o mesmo estudo descrito acima para um nanofio de diâmetro maior. Para isso, utilizamos o nanofio NW3 descrito no Capítulo 4, com duas células unitárias, ou seja, com 232 átomos. Destes 232 átomos contidos na supercélula,

73 são átomos de In, 74 de As, 82 de "H" e 1 átomo de Cd ou Zn, ou seja, analisamos novamente células unitárias com somente um átomo de impureza no sítio do cátion. Contudo, para este caso em particular, estudamos somente cinco dos dez possíveis sítios não equivalentes para a incorporação das impurezas as quais podem ser visualizadas na figura 6.5 que ilustra a seção transversal desse nanofio.

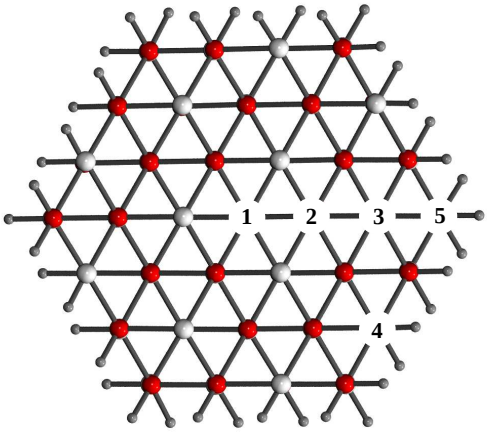

Figura 6.5: Seção transversal do nanofio de InAs mostrando, de forma esquemática, cincos sítios não equivalentes do cátion que foram estudados. As esferas em vermelho representam os átomos de As, em branco os átomos de In e em cinza os átomos de "H"

A figura 6.6 mostra a energia total para o nanofio dopado com Cd (figura 6.6 (a)) e para o nanofio dopado com Zn (figura 6.6 (b)) em função da posição da impureza. As curvas vermelhas e pretas exibidas na figura referem-se, respectivamente, às configurações não relaxadas e relaxadas. Como pode visto, a variação da energia total para as diferentes posições em que as impurezas substituiram o átomo de In, é completamente similar a obtida para o nanofio de menor diâmetro (figura 6.4), ou seja, a posição mais estável para a impureza de Cd é no centro do nanofio, enquanto que a impureza de Zn pode estar distribuída ao longo de todo o diâmetro do nanofio. Assim, embora os nanofios estudados neste trabalho possuam diâmetros bem menores que os nanofios obtidos experimentalmente, a estabilidade dessas impurezas é independente do diâmetro dessas nanoestruturas e, assim, nossos resultados podem explicar a distribuição experimentalmente obtida para estes dopantes.

Neste ponto podemos analisar o papel da camada de saturação nos resultados que

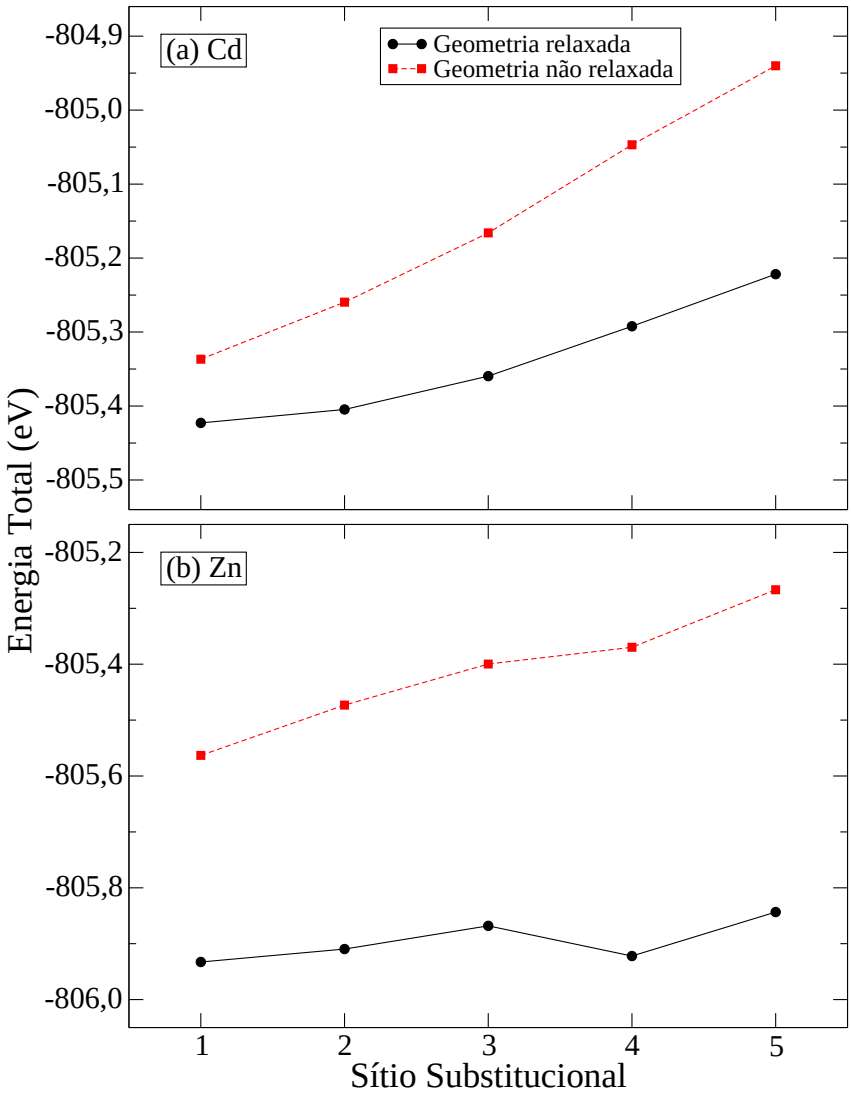

Figura 6.6: Energia total para cinco das dez posições não equivalentes das impurezas de (a) Cd e (b) Zn. As curvas vermelhas e pretas representam, respectivamente, as configurações de geometria não relaxada e relaxada.

foram obtidos. Se compararmos as figuras 6.1 e 6.5 podemos ver que a posição 5 para o nanofio menor é equivalente a posição 3 do nanofio de maior diâmetro. Assim, das figuras 6.4 e 6.6, fica evidente, principalmente para a impureza de Cd, que as ligações com os saturadores acentuam a instabilidade energética introduzida pela presença da superfície. Para o Cd (figuras 6.4 (a) e 6.6 (a)), a diferença de energia, para as geometrias não otimizadas, entre a posição 5 e a posição 1 do nanofio menor é de 0,31 eV enquanto que a diferença energética entre a posição 3 e a posição 1 do nanofio de maior diâmetro é de 0,17 eV, ou seja, aproximadamente metade do valor obtido para o fio menor. Para a impureza de Zn, por outro lado, conforme pode ser visto nas figuras 6.4 (b) e 6.6 (b), a diferença energética entre as referidas posições são similares para os dois nanofios analisados, sendo de 0,21 eV para o nanofio de menor diâmetro e 0,16 eV para o fio com maior diâmetro. A camada de saturação, contudo, não é o fator que determina se as impurezas substitucionais de Zn e Cd serão mais estáveis nas proximidades da superfície ou na região central do nanofio. Na verdade, a relaxação estrutural na região superficial é que determina as posições energeticamente favoráveis dessas impurezas. Como ilustrado nas curvas vermelhas nas figuras 6.4 e 6.6, que correspondem às configurações não relaxadas, ambas impurezas estabilizam na região central do nanofio. Contudo, quando estas configurações são permitidas relaxar, conforme as curvas pretas das respectivas figuras acima referidas, a impureza de Cd ainda prefere o centro do nanofio enquanto que para a impureza de Zn, qualquer região do nanofio é equiprovável.

6.2 Propriedades eletrônicas

Para usar nanofios de InAs dopados com Cd e Zn como possíveis componentes ativos de nanodispositivos eletrônicos, é importante determinar a posição dos níveis de impureza na estrutura de bandas dessas nanoestruturas. Para determinar a posição desses níveis, utilizamos o mesmo procedimento que foi adotado por Alemany e colaboradores que determinaram os níveis aceitadores de impurezas de Zn em nanofios de InP (ALEMANY *et al.*, 2007). Uma vez que, tanto para impureza de Cd como para a de Zn, a posição no centro no nanofio é energeticamente favorável para a incorporação desses dopantes, a

análise do posicionamento dos níveis introduzidos por estas impurezas foi feita somente para esta posição em particular. A figura 6.7 ilustra, a densidade de estados projetada para o nanofio de InAs sem presença de impurezas (6.7 (a)) e as densidades de estados projetadas para os nanofios de InAs dopados com Cd (6.7 (b)) e Zn (6.7 (c)).

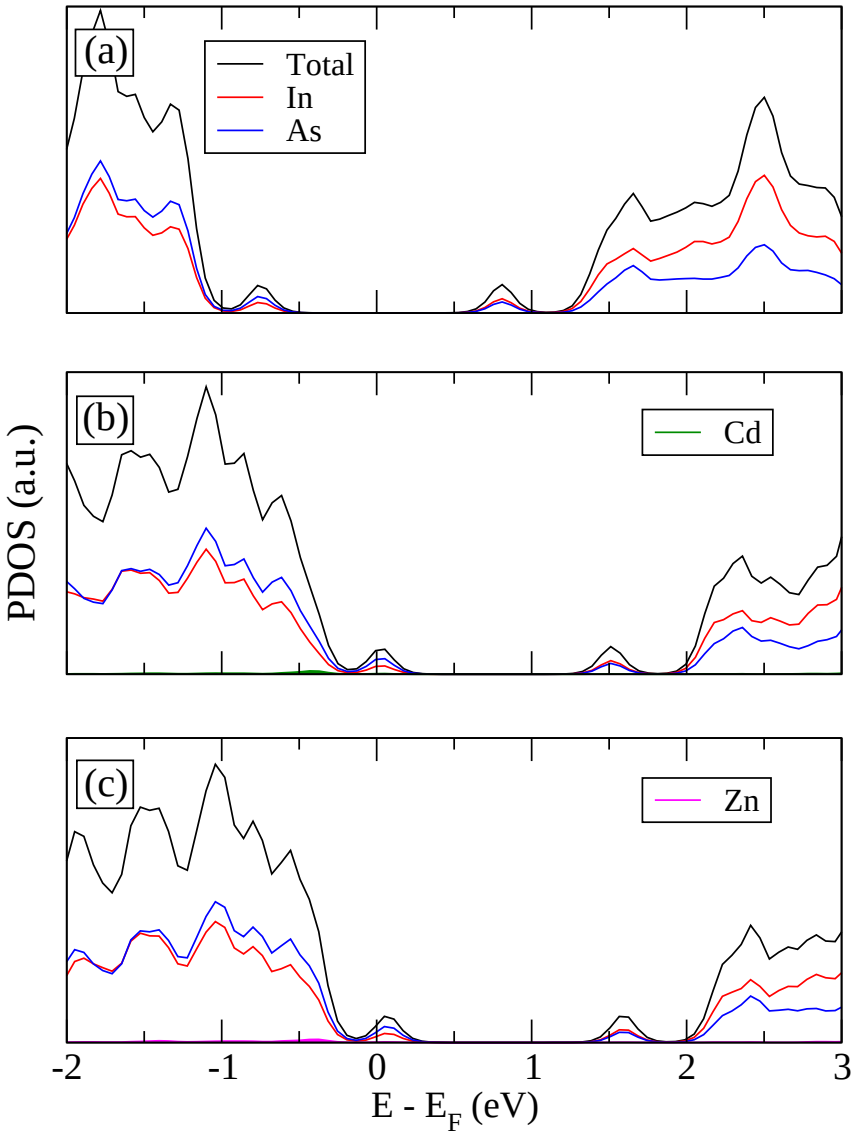

Figura 6.7: (a) Densidade de estados projetada para o nanofio de InAs sem a presença de impurezas. (b) Densidade de estados projetada para o nanofio de InAs dopado com Cd na posição central do fio (posição 1 da figura 6.1). (c) Densidade de estados projetada para o nanofio de InAs dopado com Zn na posição central do fio (posição 1 da figura 6.1)

Como pode ser visto, em comparação com a PDOS do nanofio puro exibida na figura 6.7 (a), nos nanofios dopados, a energia de Fermi encontra-se no topo da banda de

valência, característica de materiais semicondutores tipo-p. Além disso, os estados do Cd e do Zn encontram-se ressonantes na banda de valência.

A localização em energia dos níveis das impurezas foi calculada em relação ao topo da banda de valência do nanofio puro. Contudo, para determinar a posição do VBM é preciso estabelecer uma energia de referência. Neste estudo em particular, esta energia de referência foi obtida colocando uma molécula de H_2 a uma distância de 7 Å dos fios na caixa de simulação. Como a molécula não interage com os nanofios, ela introduz um nível sem dispersão na estrutura de bandas do sistema. Assim, a localização do VBM nestas nanoestruturas pode ser determinado em relação a este nível.

Diferentemente do caso de impurezas de Cd ou Zn no *bulk* de InAs, onde o nível dessas impurezas é triplamente degenerado com simetria t_2, no nanofio, devido à sua simetria C_{3v}, esta degenerescência é levantada resultando em um nível monodegenerado com simetria a_1 e um duplamente degenerado com simetria e. As figuras 6.8 e 6.9 ilustram estes estados para a impureza de Cd. Imagens semelhantes (não mostradas) foram obtidas para a impureza Zn.

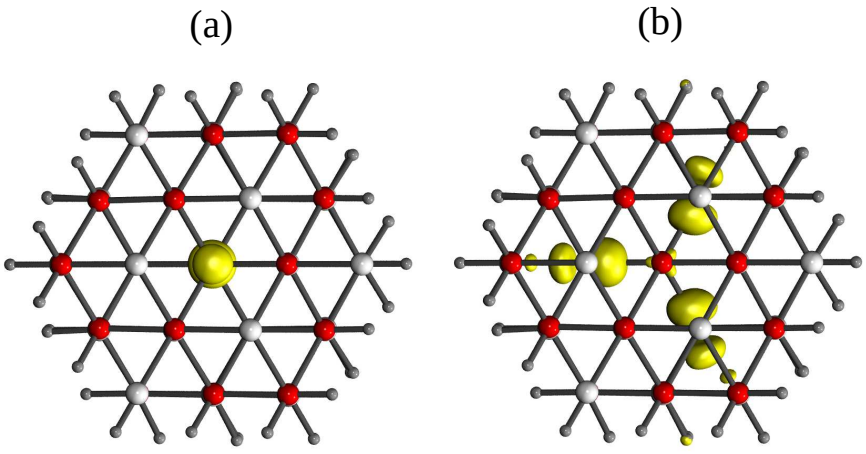

Figura 6.8: Densidade de carga associada aos níveis (a) mono e (b) bidegenerados introduzidos pela impureza de Cd na posição central do nanofio de InAs. Os valores das isosuperfícies foram tomados como 30% dos seus respectivos valores máximos.

O estado monodegenerado corresponde ao caráter mais deslocalizado do nível tri-degenerado do cristal e a densidade de carga associada a este nível está distribuída ao longo do eixo do nanofio, como pode ser visualizado nas figuras 6.8 (b) e 6.9 (b). O nível

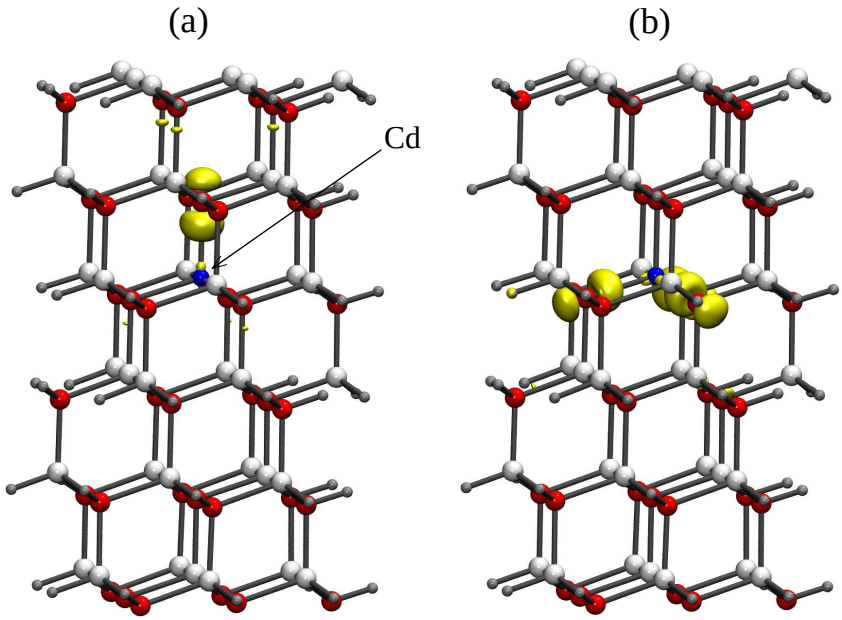

Figura 6.9: Vista lateral da densidade de carga associadas aos níveis (a) mono e (b) bidegenerados introduzidos pela impureza de Cd no nanofios de InAs. Os valores das isosuperfícies foram tomados como 30% dos seus respectivos valores máximos.

bidegenerado, por outro lado, leva em consideração o caráter mais localizado do referido nível tridegenerado, como pode ser visto nas figuras 6.8 (a) e 6.9 (a), e a densidade de carga associada a este nível está distribuída ao longo do raio do nanofio, ou seja, nas direções perpendiculares ao seu eixo de crescimento. Assim, este estado deve ser mais influenciado pelo confinamento quântico do que o nível monodegenerado. Tanto o nível mono quanto o bidegenerado possuem caráter p do ânion. O nível não degenerado e semipreenchido para as impurezas de Cd e Zn está localizado a 0,086 e 0,077 eV acima do VBM, respectivamente, enquanto que o nível bidegenerado para ambas impurezas estão ressonantes na banda de valência (-0,347 eV para o Cd e -0,400 eV para o Zn).

Um diagrama esquemático da localização dos níveis das impurezas pode ser visualizado na figura 6.10. Como pode ser visto, a dopagem de Cd e Zn em nanofios de InAs resulta em níveis aceitadores realmente rasos que é essencial para a fabricação de dispositivos nanoeletrônicos de alta velocidade. Resultados diferentes foram obtidos em nanofios de InP dopados com Zn com diâmetros similares aos nanofios estudados neste trabalho, como ilustrado na figura 6.10 (c) (ALEMANY *et al.*, 2007). Neste sistema, a impureza de Zn introduz um nível profundo dentro do *gap* de energia.

É importante ressaltar que diferentemente de Alemany e colaboradores (ALE-

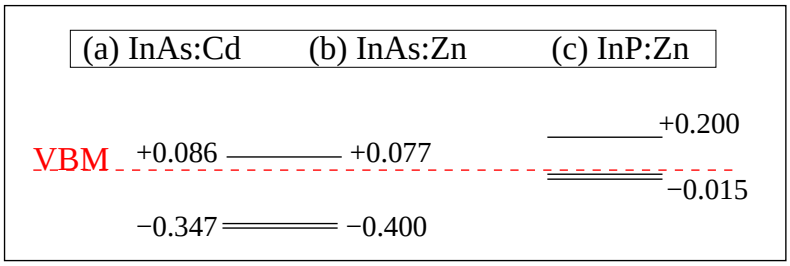

Figura 6.10: Autovalores associados aos níveis das impurezas de (a) Cd e (b) Zn na posição central do nanofio de InAs. Para comparação em (c) são mostrados os níveis de impurezas de Zn em nanofios de InP determinados por Alemany e colaboradores (ALEMANY *et al.*, 2007).

MANY *et al.*, 2007), a interação impureza-impureza não foi estudada. Contudo, nossos resultados não são dependentes desta interação pois as impurezas de Cd e Zn introduzem níveis rasos em nanofios de InAs.

Combinando os resultados obtidos para a estabilidade e para as propriedades eletrônicas de nanofios de InAs dopados com Cd e Zn, podemos explicar as observações experimentalmente obtidas para estes sistemas quando seus estados de superfície estão ou não passivados. Para os nanofios de InAs dopados com Cd e com a superfície não passivada foi observado que a presença dessas impurezas não alterava o caráter intrinsecamente tipo-n do nanofio (HANG *et al.*, 2007). Como demonstramos neste estudo, uma vez que as impurezas de Cd preferem a região central do nanofio, elas não são capazes de compensar os estados de superfície de tal forma que o nanofio mesmo dopado permanece tipo-n. Quando as ligações pendentes são passivadas, estas nanoestruturas passam a exibir um comportamento tipo-p. Este resultado, extremamente importante do ponto vista tecnológico, pode ser explicado pelo caráter aceitador dos níveis introduzidos pelas impurezas de Cd incorporadas no centro do nanofio.

Para os nanofios de InAs dopados com Zn, por outro lado, observou-se que para temperaturas maiores que 400°C, os nanofios apresentavam um caráter tipo-p, enquanto que para temperaturas inferiores, um cárater ambipolar ou tipo-n era observado (FORD *et al.*, 2010). Embora não tenhamos estimado a barreira de energia para a impureza de Zn difundir-se pelo nanofio, a leve preferência energética pelos sítios superficiais prevista pelos nossos resultados explica a compensação dos estados de superfície pela mobilidade desses dopantes. Entretanto, para baixas temperaturas, a distribuição uniforme dos dopantes ao longo do diâmetro do nanofio implica em uma compensação parcial da alta concentração

de elétrons na superfície, resultando em um comportamento ambipolar ou até mesmo tipo-n.

Embora os nanofios estudados neste trabalho sejam muito menores do que os obtidos experimentalmente, eles apresentam as características essenciais relacionadas à presença da superfície. Na verdade, os efeitos de superfície se manifestam na camada mais próxima da interface nanofio-vácuo. Abaixo dessa camada superficial, ou seja, na região central do nanofio, espera-se que as características eletrônicas e energéticas das impurezas de Cd e Zn mudem cada vez menos a medida que o diâmetro do fio aumenta aproximando-se do comportamento observado no sistema cristalino.

Capítulo 7

Propriedades estruturais, eletrônicas e mecânicas de heteroestruturas de nanofios InAs/InP

Heteroestruturas de nanofios (NWHs - do inglês *Nanowires Heterostructures*) são sistemas de grande interesse tecnológico porque permitem, através de escolhas convenientes de parâmetros estruturais e composicionais, "projetar" uma estrutura eletrônica para aplicações específicas. Além disso, diferentemente de heteroestruturas bidimensionais, as NWHs podem ser fabricadas a partir de uma grande variedade de materiais, uma vez que nessas nanoestruturas, o *strain* introduzido pela união de dois materiais com constantes de rede diferentes, pode ser eficientemente acomodado. Como descrito no capítulo 2, vários estudos têm sido realizados em NWHs InAs/InP. Contudo, nenhum trabalho até então discutiu como as propriedades mecânicas de nanofios de InAs e InP alteram-se quando eles são unidos para formar uma heterojunção. Além disso, não há na literatura, que seja de nosso conhecimento, um estudo das propriedades eletrônicas em NWHs radiais InAs/InP crescidas ao longo da direção cristalina [111] para diferentes composições e diâmetros. Nesse contexto, realizamos um estudo das propriedades estruturais, mecânicas e eletrônicas de heteroestruturas radiais e axiais de nanofios InAs/InP, cujos resultados serão apresentados e discutidos no decorrer deste capítulo.

O estudo envolvendo heteroestruturas de nanofios InAs/InP pode ser dividido em duas partes: (i) estudo das propriedades estruturais e mecânicas dessas nanoestruturas

nas configurações radiais e axiais para um dado diâmetro; e (ii) estudo das propriedades estruturais e eletrônicas em NWHs radiais InAs/InP com diferentes diâmetros e diferentes espessuras do caroço (*core*) e da camada (*shell*). Todas as NWHs foram construídas a partir dos nanofios de InAs e InP isolados, cujas propriedades foram discutidas no capítulo 4. Sendo assim, tanto em (i) quanto em (ii), as NWHs estão alinhadas ao longo da direção [111] da estrutura blenda de zinco e passivadas com pseudohidrogênios.

7.1 Heteroestruturas axiais e radiais de nanofios InAs/InP

7.1.1 Propriedades estruturais

Os pârametros de rede dos nanofios de InAs e InP, assim como em sua forma *bulk*, diferem por aproximadamente 3%. Assim, quando uma heteroestrutura desses materiais é formada, haverá um descasamento da rede cristalina na interface entre esses dois materiais. Nas heteroestruturas moduladas axialmente, este descasamento se dá na direção perpendicular ao eixo de crescimento do nanofio, enquanto que nas moduladas radialmente, o descasamento acontece ao longo do eixo de crescimento. A figura 7.1 ilustra a geometria das NWHs InAs/InP inicialmente estudadas. Em (a), tem-se a seção transversal da NWH radial e em (b) uma visão lateral da NWH axial.

A NWH axial foi obtida pela junção dos nanofios de InAs e InP com diâmetros de 0,982 nm e 0,955 nm, respectivamente. A célula unitária desta heteroestrutura possui 136 átomos sendo que 60 destes são pseudohidrôgenios que estão passivando as ligações pendentes da superfície. Como o parâmetro de rede do InAs é maior do que o parâmetro de rede do InP, as ligações químicas que ocorrem na interface entre os dois materiais devem ficar comprimidas (distendidas) nos segmentos de InAs (InP). Como os nanofios de InAs e InP possuem um coeficiente de Poisson positivo, conforme determinamos no capítulo 4, podemos esperar que o parâmetro de rede de equilíbrio do segmento de InAs aumentará enquanto que o do InP diminuirá, em comparação com o dos fios isolados. Pela otimização da geometria da NWH, observamos que a constante de rede do InAs

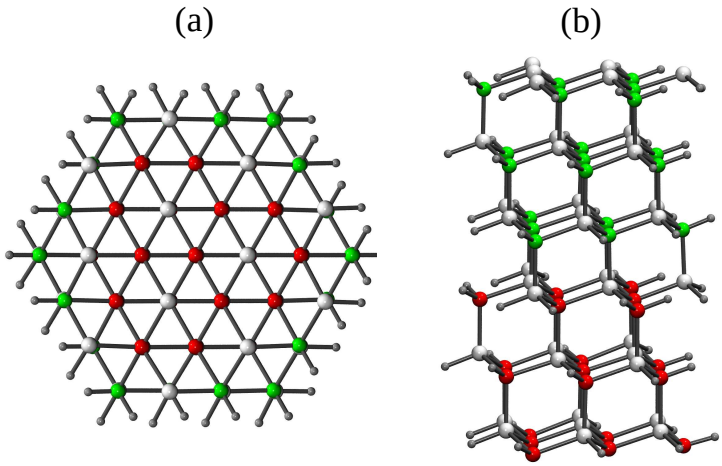

Figura 7.1: (a) Seção transversal da NWH radial e (b) uma vista lateral da NWH axial. As esferas brancas representam os átomos de In, as verdes os átomos de P, as vermelhas os átomos de As e as esferas acinzentadas, os átomos de "H".

aumentou de 10,42 Å para 10,45 Å enquanto que a do InP diminuiu de 10,12 Å para 10,08 Å. Embora ambos segmentos tenham alterado seu comprimento devido ao *stress* na interface, estas variações acabaram por se cancelar, de tal forma que o parâmetro de rede de equilíbrio encontrado para a NWH (20,53 Å) foi praticamente igual à soma das constantes de rede dos fios isolados (20,54 Å).

A NWH radial, cuja seção transversal pode ser vista na figura 7.1 (a), é composta pelo mesmo fio de InAs da figura 7.1 (b) acrescido externamente por uma camada de InP. Esta nanoestrutura possui 116 átomos na célula unitária, sendo que 42 destes são átomos de "H". Os parâmetros de rede obtidos para os nanofios de InAs e InP isolados, com o mesmo número de camadas atômicas concêntricas da heteroestrutura radial InAs/InP, foram de 10,45 e 10,14 Å, respectivamente (tabela 4.5). O parâmetro de rede de equilíbrio encontrado para a NWH InAs/InP foi de 10,38 Å, indicando que o caroço de InAs encontra-se axialmente comprimido e a camada de InP axialmente distendida. Uma consequência da contração na constante de rede do InAs é que o diâmetro do caroço deve aumentar em relação ao diâmetro do nanofio de InAs sem a camada de InP. Nossos resultados mostraram que o diâmetro da região do caroço aumentou de 0,982 nm para 0,990 nm na NWH. A camada de InP, por outro lado, com a constante de rede alongada, teve uma redução em sua espessura, passando de 0,477 nm para o nanofio de InP isolado, com o mesmo número de camadas atômicas da NWH, para 0,469 nm na heteroestrutura.

7.1.2 Propriedades mecânicas

O módulo de Young das NWHs, Y, foi determinado da mesma maneira como no estudo dos cristais e dos nanofios puros, ou seja, cálculos para as NWHs deformadas de -4 a 4% do valor do parâmetro de rede de equilíbrio foram realizados. Através de um ajuste quadrático da dependência da energia total com o *strain* e fazendo uso da equação (4.3), obtivemos Y para as NWHs. Os resultados para o módulo de Young das heteroestruturas de nanofios InAs/InP e para os nanofios isolados encontram-se na tabela 7.1.

Tabela 7.1: Módulo de Young para os nanofios de InAs e InP isolados e para a NWHs axiais e radiais InAs/InP. Os valores entre parênteses foram obtidos pela teoria elástica do contínuo.

D (nm)	Y (GPa)			
	NWs		NWHs	
	InAs	InP	radial	axial
$\simeq$ 1,0	79,9	93,3	—	86,4 (85,8)
$\simeq$ 1,5	84,4	97,2	90,7 (91,3)	—

Como pode ser visto da tabela 7.1, o módulo de Young das NWHs moduladas radialmente e axialmente resulta num valor intermediário entre aqueles dos nanofios isolados de mesmo diâmetro. Este resultado nos levou a questionar se a teoria elástica do contínuo (ROESLER; HARDERS; BAEKER, 2007) continua sendo válida para nanoestruturas. Esta teoria estabelece que o módulo de Young da combinação de dois materiais é dado por uma média ponderada, que tem como pesos os volumes relativos de cada material presente no sistema. Nesse sentido, determinamos o módulo de Young das NWHs consideramos o módulo de Young de um sistema de fibras inseridas em uma matriz como ilustrado na figura 7.2 (ROESLER; HARDERS; BAEKER, 2007).

Se a força for aplicada ao longo da fibra como mostra a figura 7.2 (a), o *strain* é o mesmo nos dois materiais e o módulo de elasticidade do composto (fibra + matriz), Y_c, será:

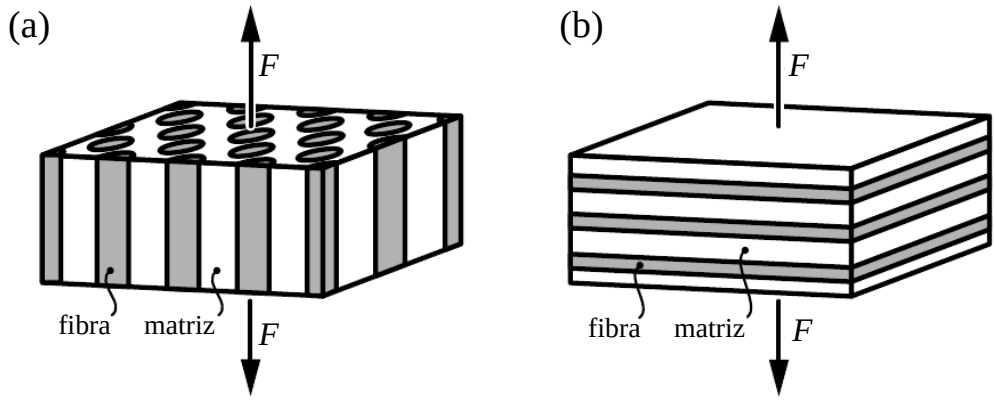

Figura 7.2: (a) Conexão paralela de fibras inseridas em uma matriz. (b) Conexão em série de fibras inseridas em uma matriz. Figura adaptada de (ROESLER; HARDERS; BAEKER, 2007).

$$Y_c = \left(\frac{V_f}{V}\right) Y_f + \left(\frac{V_m}{V}\right) Y_m, \tag{7.1}$$

onde V é o volume total (fibra + matriz), $V_{f/m}$ é o volume da fibra/matriz e $Y_{f/m}$ seus respectivos módulos de Young. A equação (7.1) é conhecida como regra da mistura e corresponde ao limite superior do módulo de Young do composto. O limite inferior, associado à aplicação da força na direção perpendicular a fibra, como ilustrado na figura 7.2 (b) é dado por:

$$\frac{1}{Y_c} = \left(\frac{V_f}{V}\right) \frac{1}{Y_f} + \left(\frac{V_m}{V}\right) \frac{1}{Y_m}, \tag{7.2}$$

que é conhecida como regra da mistura inversa. Neste caso, o *stress* nos dois materiais é o mesmo.

Uma vez que as forças externas serão aplicadas ao longo do eixo de crescimento das NWHs, as interfaces entre os materiais de InAs e InP nas NWHs axiais e radiais estarão alinhadas perpendicularmente ou paralelamente ao *stress* externo. Assim, as expressões (7.1) e (7.2) podem ser utilizadas para determinar, respectivamente, o módulo de Young das heteroestruturas radiais (Y_r) e axiais (Y_a). Os valores de Y para os nanofios que compoẽm a heteroestrutura foram tomados dos nanofios puros que possuem os diâmetros mais próximos daquele da NWH correspondente.

O valores obtidos para Y_r e Y_a encontram-se entre parênteses na tabela 7.1. Como pode ser visto, os valores encontrados estão bem próximos dos valores obtidos pelo cálculo de primeiros princípios, mostrando que a teoria do contínuo pode ainda ser aplicada

para sistemas com dimensões extremamente reduzidas. Este resultado é de certa forma bastante curioso pois as propriedades mecânicas de um sistema atômico (discreto) podem ser determinadas como se este fosse um meio contínuo.

7.1.3 Propriedades eletrônicas

A figura 7.3 ilustra as estruturas de bandas da NWH radial, figura 7.3 (a), do nanofio de InAs com mesmo número de camadas atômicas concêntricas do caroço de InAs da NWH (NW2 do capítulo 4), figura 7.3 (b), e do nanofio de InAs com diâmetro similar ao da NWH (NW3 do capítulo 4), figura 7.3 (c).

Como pode ser visto nas figuras 7.3 (a) e (c), existe uma grande semelhança nas estruturas de bandas da NWH e do nanofio de InAs com o mesmo número de camadas atômicas concêntricas da respectiva heteroestrutura. Os *gaps* de energia são similares, sendo de 1,22 eV para o nanofio NW3 e 1,32 eV para a NWH. As massas efetivas eletrônicas também são bem parecidas. Para a NWH, obtivemos que $m_e^* = 0{,}155\ m_0$ enquanto para o NW3, o valor encontrado foi de 0,153 m_0. As massas efetivas dos buracos são levemente diferentes, com m_h^* = -0,139 m_0 para a NWH e -0,125 m_0 para o NW3. Por outro lado, se compararmos a estrutura de bandas da NWH com a do nanofio NW2 (parte (b) da figura 7.3) podemos ver que estas possuem diferenças significativas. O *gap* de energia do nanofio NW2 é 0,47 eV maior do que o da NWH e a massa efetiva do elétron, $m_e^* = 0{,}277\ m_0$, é aproximadamente o dobro do valor obtido para a NWH, ou seja, a presença de uma camada de InP, aumenta consideravelmente a mobilidade eletrônica dos elétrons quando comparada com a de um nanofio de InAs puro. Este resultado confirma o que foi observado experimentalmente em heteroestruturas radiais InAs/InP (JIANG *et al.*, 2007; VAN TILBURG *et al.*, 2010). A massa efetiva do buraco para o NW2, m_h^* = -0,198 m_0, também é consideravelmente superior a da NWH.

As diferenças nas propriedades eletrônicas do NW2 para a NWH radial estão relacionadas ao fato de que para o nanofio NW2, da terceira para a quarta camada atômica, existe uma barreira de potencial infinita, ou seja, um forte confinamento quântico. Para a NWH, o confinamento é menos pronunciado, pois há agora uma barreira de potencial

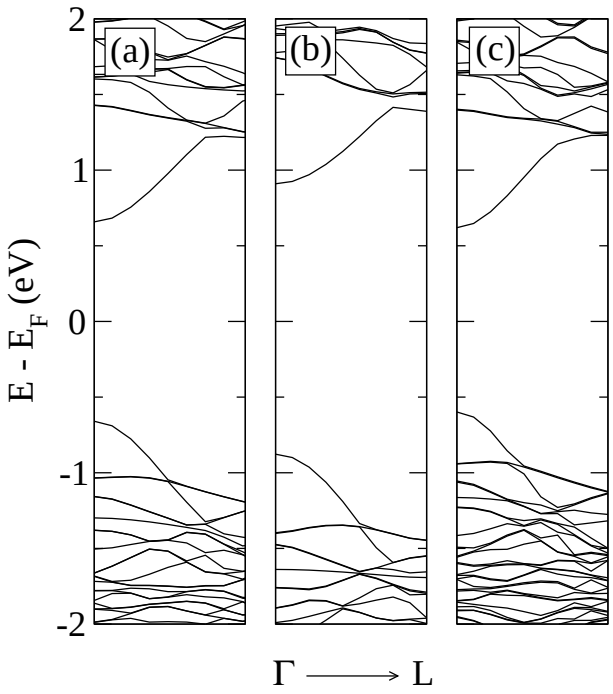

Figura 7.3: Estruturas de bandas da (a) NWH radial InAs/InP, (b) do nanofio de InAs com o mesmo número de camadas atômicas concêntricas da região do caroço da NWH e (c) do nanofio de InAs com o mesmo diâmetro da NWH

finita introduzida pelo crescimento da camada de InP. A maneira como os níveis eletrônicos da região do caroço de InAs se ajustam à presença da camada de InP é que determina como serão as propriedades deste sistema.

Quando dois materiais semicondutores são crescidos um sobre o outro, os valores absolutos de energia da banda de condução em cada material são, em geral, diferentes, fazendo com que uma descontinuidade seja introduzida na banda de condução. Esta descontinuidade é chamada de *band offset* da banda de condução ou comumente CBO (*Conduction Band Offset*). Efeito similar ocorre com a banda de valência (VBO - *Valence Band Offset*). Os valores do VBO e do CBO constituem uma das principais características de uma heterojunção, sendo fundamentais na construção de dispositivos eletrônicos. Entretanto, como a obtenção experimental destes valores não é uma tarefa fácil, a simulação computacional torna-se em muitos casos necessária.

Existem diversos modelos para determinar os *band offsets*[1], mas independentemente de como isto é feito, os alinhamentos de banda resultantes de uma heterojunção

[1]Disponível no *site*: http://www.ecse.rpi.edu/~schubert/Course-ECSE-6968%20Quantum%20mechanics/Ch17%20Heterostructures.pdf. Acesso em 12 de fevereiro de 2011.

podem ser do tipo I, do tipo II ou do tipo III. A figura 7.4 ilustra os diferentes tipos de alinhamento.

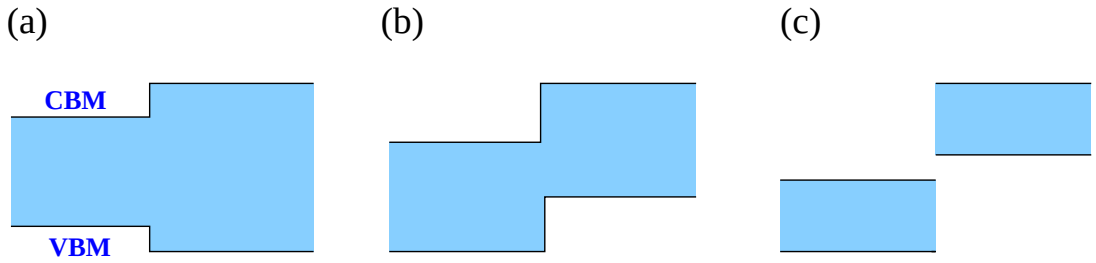

Figura 7.4: Tipos de alinhamentos entre as bandas de condução e valência. (a) Alinhamento tipo I ou *straddling* , (b) alinhamento tipo II ou *staggered* e (c) alinhamento tipo III ou *broken-gap*.

No alinhamento do tipo I ou *straddling* (figura 7.4 (a)), o VBO e o CBO possuem sinais opostos. Neste tipo de alinhamento, o CBM encontra-se do mesmo lado da heterojunção que o VBM, o que significa dizer que os portadores de carga estão confinados numa mesma região do espaço. Os materiais tipo I são estruturas com um *gap* de energia espacialmente direto sendo utilizados, entre outros, em dispositivos optoeletrônicos tais como lasers, nos quais elétrons e buracos estão envolvidos na operação do dispositivo.

No alinhamento do tipo II ou *staggered* (figura 7.4 (b)), os elétrons e os buracos estão confinados em diferentes regiões do espaço. Isto acontece porque o CBM está localizado de um lado da heterojunção enquanto que o VBM encontra-se do outro lado. Assim, os *gaps* nestas estruturas são espacialmente indiretos, com possíveis aplicações em dispositivos fotovoltaicos, onde a separação espacial dos portadores de carga se faz necessária. Já o alinhamento do tipo III ou *broken-gap* (figura 7.4 (c)) é o extremo do alinhamento tipo II. Neste caso em particular, o CBM, localizado em um dos materiais, encontra-se abaixo do VBM que está localizado no outro material.

A heteroestrutura formada pela junção dos cristais de InAs/InP possui um alinhamento de bandas do tipo I, com os elétrons e os buracos localizados na região do InAs (WEI; ZUNGER, 1998). Uma questão que surge neste ponto é se este alinhamento é mantido com o confinamento quântico. A localização espacial dos elétrons pode ser analisada através da distribuição de carga associada aos níveis eletrônicos que encontram-se nas

proximidades do *gap* de energia. As densidades de carga associadas aos níveis (a) VBM e (b) CBM da NWH radial e axial estão ilustradas nas figuras 7.5 e 7.6, respectivamente.

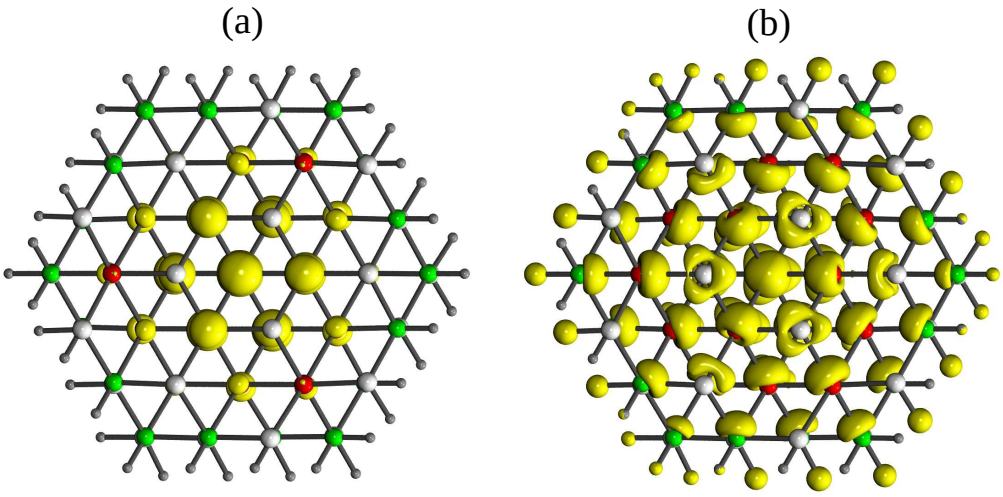

Figura 7.5: Densidade de carga associada ao (a) VBM e ao (b) CBM da heteroestrutura radial. As isosuperfícies exibidas correspondem à 20% de seus respectivos valores máximos.

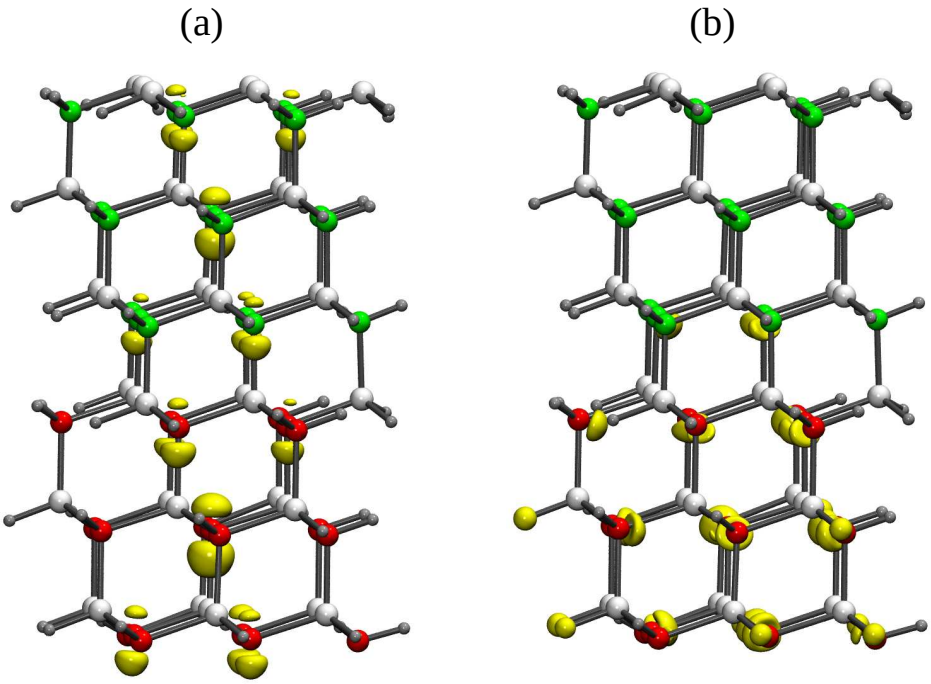

Figura 7.6: Densidade de carga associada ao (a) VBM e ao (b) CBM da heteroestrutura axial. As isosuperfícies exibidas correspondem à 30% de seus respectivos valores máximos.

Como pode ser visto, na heteroestrutura radial, o VBM está localizado na região do InAs enquanto que o CBM possui um caráter mais deslocalizado, com contribuições do caroço de InAs e da camada de InP. Para a NWH axial, por outro lado, a localização da densidade de carga é oposta à observada na NWH radial, ou seja, o VBM é deslocalizado, com contribuições provenientes tanto do segmento de InAs quanto do segmento de InP, enquanto que o CBM encontra-se localizado quase que totalmente no segmento de InAs. Estes comportamentos podem ser vistos com maiores detalhes na figura 7.7. Nesta figura estão ilustradas as densidades de estados totais e as densidades de estados para as respectivas contribuições do caroço e da camada no caso da NWH radial (figura 7.7 (a)) e dos segmentos de InAs e InP no caso da NWH axial (figura 7.7 (b)).

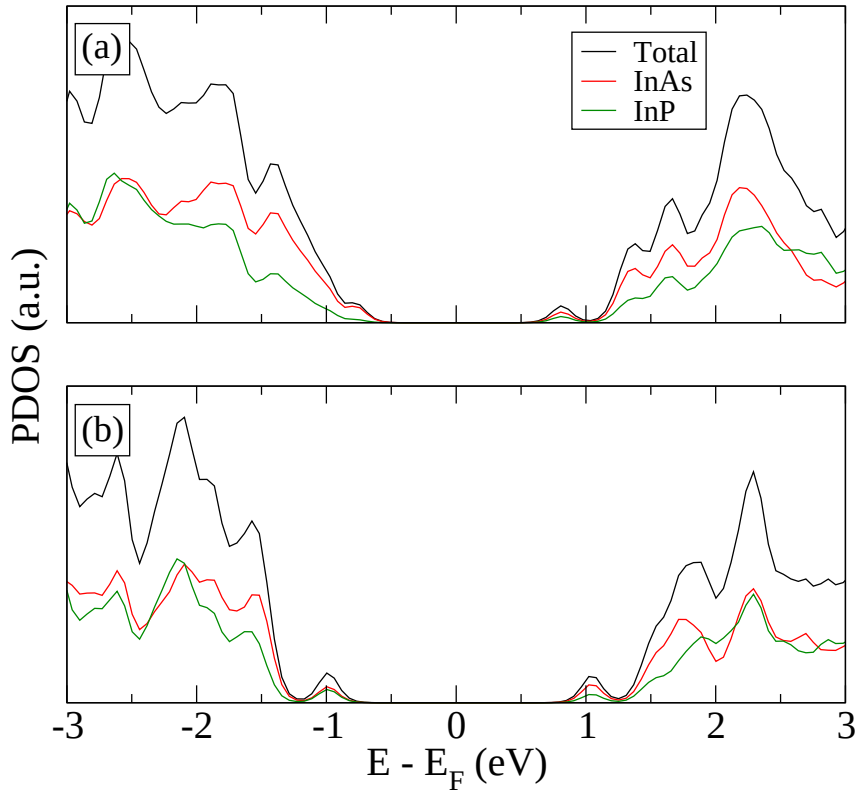

Figura 7.7: (a) Densidade de estados projetada para a NWH radial. (b) Densidade de estados projetada para a NWH axial.

Na figura 7.7 (a) é possível observar que, embora o CBM esteja deslocalizado através de todo o nanofio, a contribuição do caroço é ainda superior a da camada de InP. Nesse sentido, podemos inferir que o VBO e o CBO favorecem uma alinhamento tipo

I, com ambos VBM e CBM localizados na região do InAs. Além disso, o grau de localização desses níveis, como mostrado pela densidade de carga e pela PDOS, indica que o VBO é maior do que o CBO. Uma análise semelhante também pode ser feita para a NWH axial. Considerando o fato de que o confinamento quântico desloca o VBM (CBM) para baixo (cima) em energia e levando em consideração o ordenamento desses níveis na heteroestrutura do cristal, podemos perceber que o deslocamento do VBM devido ao confinamento quântico é maior no segmento de InAs fazendo com que este nível tenha contribuções praticamente idênticas de ambos materiais (figura 7.7 (b)). Este comportamento, que é completamente diferente da heterojunção do cristal InAs/InP, sugere o início de uma transição de um alinhamento do tipo I para um alinhamento do tipo II em nanofios com diâmetros em torno de 1 nm, embora nanofios com estes diâmetros sejam muito difícieis de serem obtidos experimentalmente. Este efeito foi previsto teoricamente em heteroestruturas axiais de nanofios GaAs/AlAs (VOON; WILLATZEN, 2003; VOON *et al.*, 2004).

7.2 Dependência das propriedades estruturais e eletrônicas de heteroestruturas radiais com o diâmetro e com a composição

Nesta seção serão discutidos os resultados acerca das propriedades estruturais e eletrônicas em NWHs radiais de diferentes diâmetros e diferentes espessuras do caroço de InAs e da camada de InP. A tabela 7.2 mostra os dados estruturais das seis NHWs radiais que foram estudadas, cujas seções transversais podem ser visualizadas na figura 7.8.

7.2.1 Propriedades estruturais

Inicialmente determinamos o parâmetro de rede de equilíbrio das heteroestruturas listadas na tabela 7.2. Os parâmetros de rede de equilíbrio das NWHs são valores intermediários entre os valores que foram obtidos para os parâmetros de rede dos nanofios

Tabela 7.2: Dados estruturais das NWHs radiais InAs/InP estudadas. N é o número total de átomos na célula unitária. N_c e N_s corresponde, respectivamente, ao número de átomos na região do caroço (InAs) e da camada (InP). O número de "hidrogênios" presentes em cada nanoestrutura encontra-se na última coluna da tabela.

NWHs	D (nm)	N	N_c	N_s	"H"
NWH1	$\approx$ 1,0	68	14	24	30
NWH2	$\approx$ 1,5	116	14	60	42
NWH3	$\approx$ 1,5	116	38	36	42
NWH4	$\approx$ 2,0	176	14	108	54
NWH5	$\approx$ 2,0	176	38	84	54
NWH6	$\approx$ 2,0	176	74	48	54

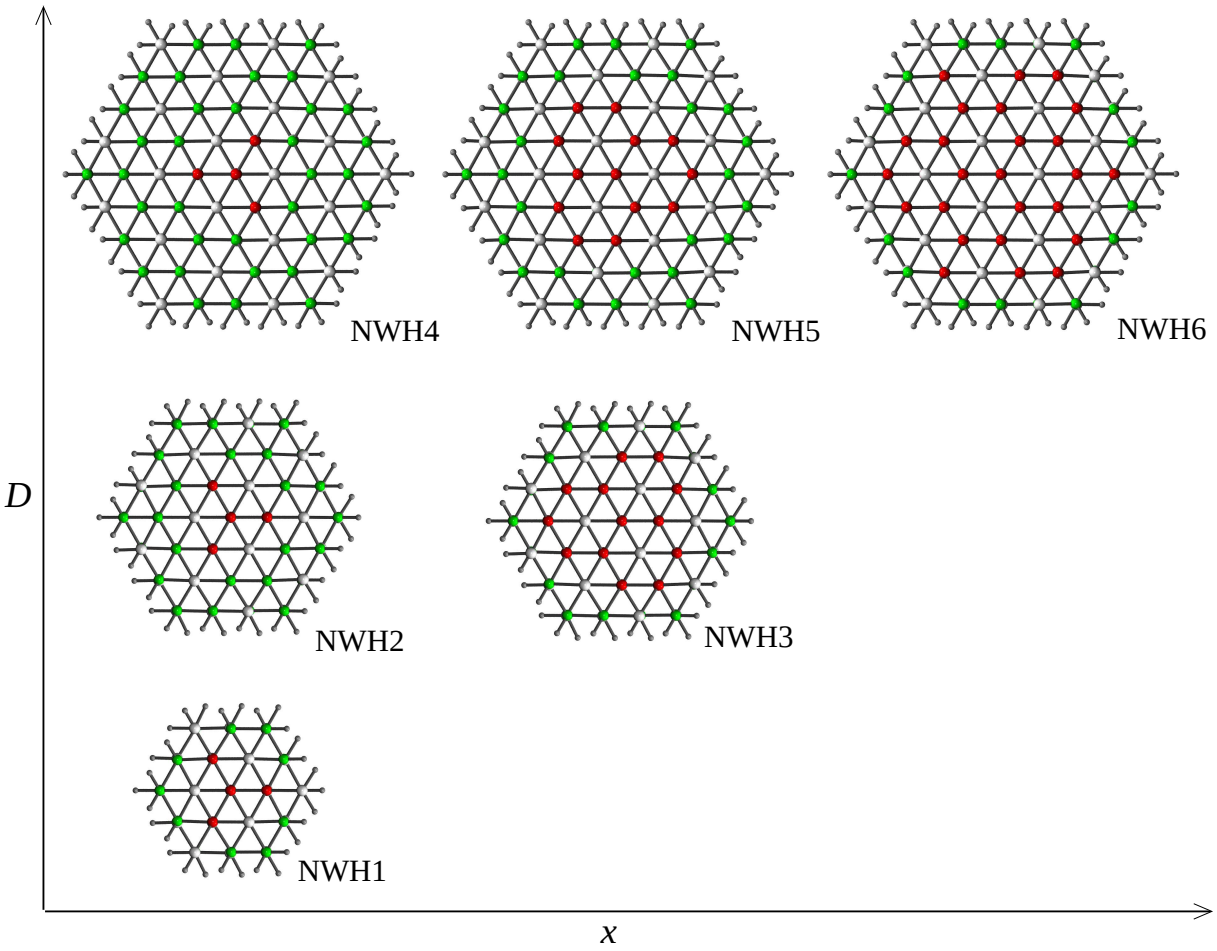

Figura 7.8: Seção transversal das NWHs radiais de nanofios InAs/InP. As esferas brancas representam os átomos de In, as verdes os átomos de P, as vermelhas os átomos de As e as esferas acinzentadas, os átomos de "H". Nos eixos, D é o diâmetro e x, é a proporção caroço de InAs/camada de InP (composição).

puros de InAs e InP com o mesmo número de camadas atômicas concêntricas. Dessa forma, assim como foi discutido na seção anterior (7.1.1) para uma das nanoestruturas radiais (NWH3), o caroço de InAs encontra-se axialmente comprimido e a camada de InP axialmente esticada. Uma consequência da contração na constante de rede do InAs é que o diâmetro do caroço deve aumentar em relação ao diâmetro do nanofio de InAs sem a camada de InP, enquanto que esta, com a constante de rede alongada, tem uma redução em sua espessura.

A figura 7.9 ilustra a dependência do parâmetro de rede como a composição $x = N_c/(N_c + N_s)$, onde N_c é o número de átomos de InAs e N_s é o número de átomos na camada externa de InP. As concentrações $x = 0$ e $x = 1$ correspondem aos nanofios puros de InP e InAs, respectivamente.

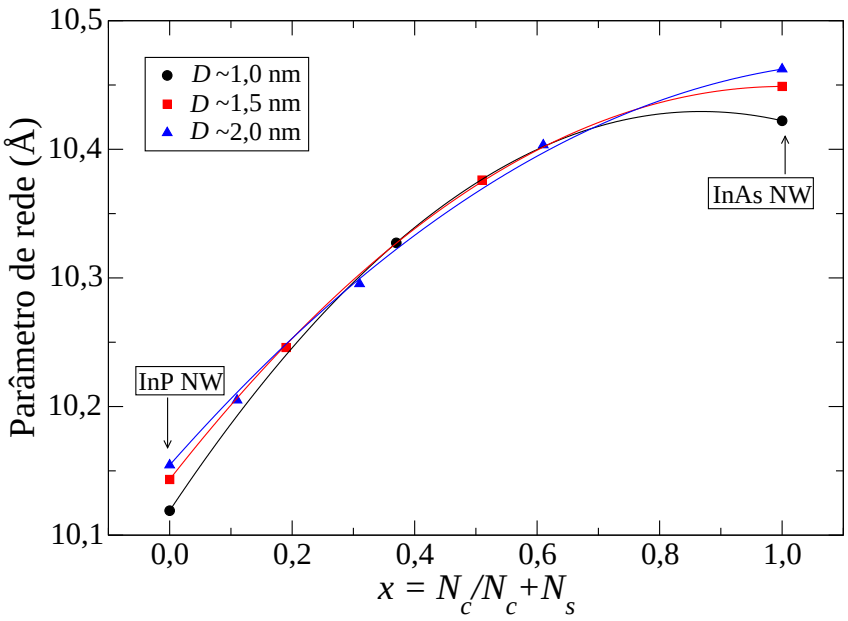

Figura 7.9: Parâmetro de rede das NHWs em função da composição para os três diâmetros estudados. N_c é o número de átomos na região do caroço e N_s é o número de átomos na camada de InP. As curvas sólidas representam um ajuste quadrático dos valores obtidos.

Como pode ser visto, o parâmetro de rede das NWHs aumenta com o aumento de x, o que é razoável uma vez que a distância de ligação In-As é maior do que a distância In-P. Contudo, como evidente na figura 7.9, a variação do parâmetro de rede dessas nanoestruturas com a composição, ao contrário das ligas envolvendo estes dois materi-

ais (BREIDI; AMRANI; HASSAN, 2009), desvia significativamente do comportamento linear.

Para determinar a dependência do parâmetro de rede em relação à composição utilizamos a expressão:

$$L_0^{\mathrm{NWH}}(x) = L_0^{\mathrm{InP}}(1-x) + L_0^{\mathrm{InAs}}x - bx(1-x), \tag{7.3}$$

onde L_0^{InP} é o parâmetro de rede do nanofio de InP puro e L_0^{InAs} é o parâmetro de rede do nanofio de InAs puro. Os dois primeiros termos na equação (7.3) representam a dependência linear do parâmetro de rede com x, enquanto que o último descreve a dependência quadrática de L_0^{NWH} com a composição. O parâmetro b é chamado de coeficiente de arqueamento (do inglês - *bowing coefficient*). Para algumas ligas cristalinas, o coeficiente de *bowing* é bem pequeno, de tal forma que o termo quadrático da expressão (7.3) pode ser desprezado e a expressão resultante que determina as propriedades da liga (L) em termos da composição (material A + material B) fica sendo:

$$L_0^{\mathrm{L}}(x) = L_0^{\mathrm{A}}(1-x) + L_0^{\mathrm{B}}x, \tag{7.4}$$

que é a conhecida Lei de Vegard.

A figura 7.9 ilustra os valores que obtivemos para o parâmetro de rede juntamente com o ajuste dado pela equação (7.3) para as NWHs com diâmetros de $\approx$ 1,0, 1,5 e 2,0 nm. Como pode ser visto, a equação (7.3) ajusta muito bem os valores obtidos para L_0^{NWH} em função da composição. Além disso, pela análise das referidas figuras podemos observar que o coeficiente de *bowing* para o parâmetro de rede diminui com o aumento do diâmetro das NWHs, ou seja, a dependência quadrática torna-se menos significativa a medida que D aumenta, o que está de acordo com os resultados observados para as ligas $\mathrm{InAs}_{(1-x)}\mathrm{P}_x$ (BREIDI; AMRANI; HASSAN, 2009; VURGAFTMAN; MEYER; RAM-MOHAN, 2001). Os valores obtidos para o parâmetro b foram de -0,41, -0,30 e -0,23 para as NWHs com diâmetros de aproximadamente 1,0, 1,5 e 2,0 nm, respectivamente. Resultados semelhantes foram obtidos para heteroestruturas radiais de nanofios envolvendo outros materiais (LEÃO, 2008; MUSIN; WANG, 2005; SHU *et al.*, 2010). Musin e Wang, por exemplo, mostraram que em heteroestruturas radiais de nanofios Si/Ge crescidos ao longo da direção [111], a variação do parâmetro de rede em função do tamanho dos caroços de Si e

de Ge possui um desvio em relação ao comportamento linear previsto pela Lei de Vegard (MUSIN; WANG, 2005). Para este mesmo sistema, porém crescido na direção [110], também foi observado um pequeno desvio da previsão linear para a variação do parâmetro de rede no caso de caroços de Si. Entretanto, no caso de caroços de Ge, uma dependência linear foi obtida (LEÃO, 2008). Recentemente, Shu e colaboradores, mostraram que em nanofios InAs/InP crescidos na direção [0001], diferentemente dos resultados encontrados por Leão nos nanofios Si/Ge, o desvio do comportamento linear para o parâmetro dessas nanoestruturas com a composição é independente do material que se encontra na região do caroço ou da camada (SHU *et al.*, 2010).

7.2.2 Propriedades eletrônicas

As estruturas de bandas das NWHs com diâmetros de ≈ 1,0, 1,5 e 2,0 nm e diferentes composições estão ilustradas, respectivamente, nas figuras 7.10, 7.11 e 7.12.

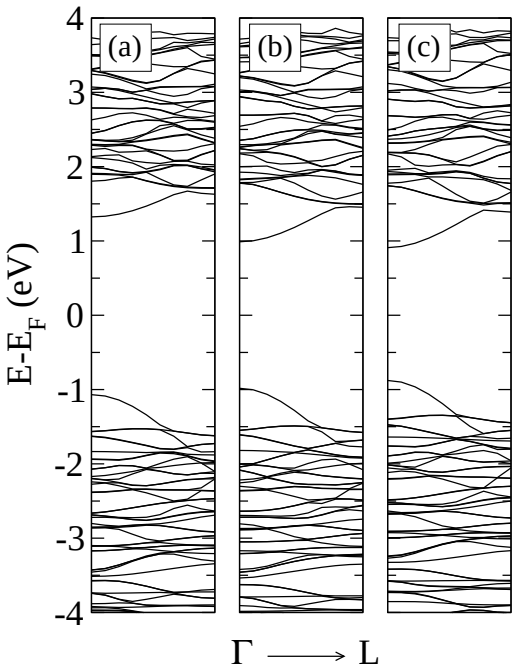

Figura 7.10: Estruturas de bandas (a) para o nanofio de InP (b) para a NWH1 e (c) para o nanofio de InAs. Todas as nanoestruturas possuem diâmetros de ≈ 1,0 nm.

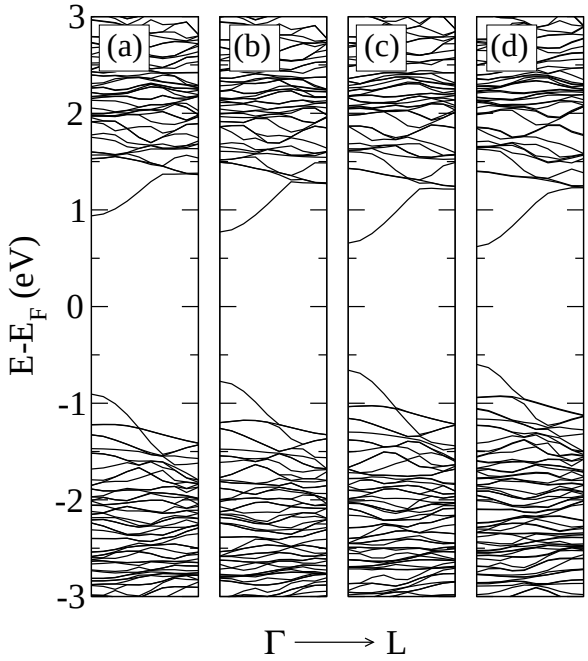

Figura 7.11: Estruturas de bandas (a) para o nanofio de InP, (b) para a NWH2, (c) para a NWH3 e (d) para o nanofio de InAs. Todas as nanoestruturas possuem diâmetros de ≈ 1,5 nm.

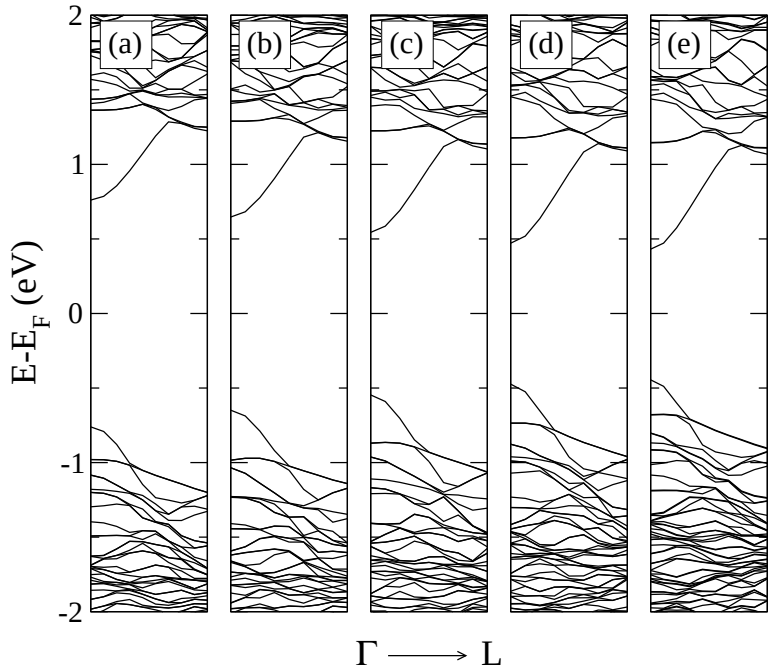

Figura 7.12: Estruturas de bandas (a) para o nanofio de InP, (b) para a NWH4, (c) para a NWH5, (d) para a NWH6 e (e) para o nanofio de InAs. Todas as nanoestruturas possuem diâmetros de ≈ 2,0 nm.

Como pode ser visto, o *gap* de energia pode ser alterado pela espessura da camada de InP. Para um determinado diâmetro, um aumento na região do caroço resulta em decréscimo no *gap* de energia das NWHs, cujo valor aproxima-se do *gap* de energia do nanofio de InAs. Para as NWHs com caroços de diâmetros similares, um aumento na camada de InP e, portanto, uma redução do confinamento quântico também pode ser utilizada para reduzir o *gap* do sistema. A figura 7.13 ilustra a dependência do *gap* de energia com a composição.

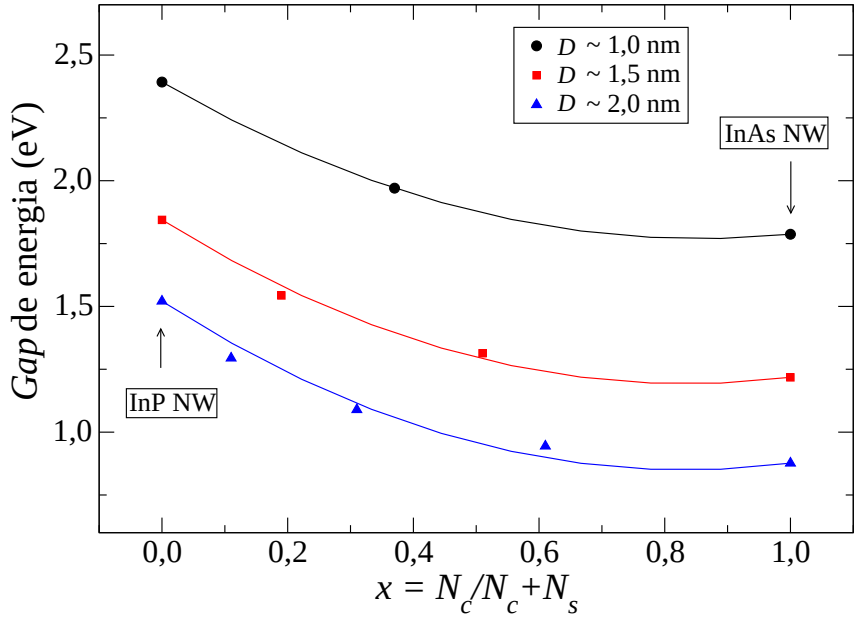

Figura 7.13: Variação do *gap* de energia com a composição x para as NHWs com diâmetros de 1,0, 1,5 e 2,0 nm. As curva sólidas representam um ajuste quadrático dos valores obtidos.

Para determinar a dependência do *gap* com a composição utilizamos uma expressão similar à equação (7.3), ou seja:

$$E_g^{\mathrm{NWH}}(x) = E_g^{\mathrm{InP}}(1-x) + E_g^{\mathrm{InAs}}x - bx(1-x), \tag{7.5}$$

onde E_g^{InP} é o *gap* de energia do nanofio de InP puro e E_g^{InAs} é *gap* de energia do nanofio de InAs puro. As curvas sólidas ilustradas na figura 7.13 são os ajustes obtidos pela expressão (7.5). Como pode ser visto, já desta imagem, ao contrário do coeficiente de *bowing* para o parâmetro de rede de equilíbrio das NWHs, o valor de b para o *gap* de energia desses

sistemas aumenta com o diâmetro, ou seja, quanto maior o diâmetro fio, maior é o desvio do comportamento linear. Os valores obtidos para o coeficiente b foram, respectivamente, de 0,85, 0,94 e 0,97 para as NWHs com $D \approx 1{,}0$, 1,5 e 2,0 nm. Uma possível explicação para o aumento de b pode estar relacionada ao tipo de funcional de troca e correlação que foi utilizado para a descrição do sistema, conforme demonstrado por Breidi, Amrani e Hassan (BREIDI; AMRANI; HASSAN, 2009). Neste trabalho, os autores obtiveram um coeficiente de *bowing* do *gap* de energia de 0,74 para a liga $InAs_{(1-x)}P_x$, cujo cálculo foi realizado dentro da aproximação GGA. Um cálculo similar utilizando o funcional GGA proposto por Engel e Vosko (ENGEL; VOSKO, 1993) resultou em um b para o *gap* deste sistema de 0,22.

A dependência do *gap* de energia com o tamanho do caroço de InAs poderia ser explorada, por exemplo, em nanofios *tapered*. Esta morfologia é frequentemente observada nestes sistemas e neste caso o diâmetro do caroço de InAs seria diferente ao longo do comprimento do fio. Se uma camada de InP fosse crescida sobre o fio de InAs com geometria *tapered* de tal forma que o diâmetro da heteroestrutura fosse o mesmo para todo o seu comprimento, então um sistema com variações espaciais contínuas do *gap* poderia ser obtido.

Embora não seja evidente das estruturas de bandas exibidas nas figuras 7.10, 7.11 e 7.12, a massa efetiva dos portadores de carga também é alterada mediante a concentração relativa de InAs e InP. A figura 7.14 ilustra a dependência da massa efetiva dos elétrons (parte superior da figura) e dos buracos (parte inferior da figura) com a composição x. Como pode ser visto, diferentemente do parâmetro de rede e do *gap* de energia, a redução da massa efetiva com o aumento do caroço de InAs não é sistemática. A massa efetiva dos elétrons, por exemplo, para uma concentração de aproximadamente 50 e 60% de InAs nas NWHs com $D \approx 1{,}5$ e 2,0 nm é praticamente a mesma do nanofio de InAs puro.

As densidades de carga associadas aos níveis (a) VBM e (b) CBM das NWH1, NWH2 e NWH4 estão ilustradas, respectivamente, nas figuras 7.15, 7.16 e 7.17. Para as demais NWHs estudadas, a distribuição da densidade de carga associada a esses níveis são semelhantes às exibidas aqui e portanto não serão apresentadas. Como pode ser visto, independentemente da espessura da camada de InP, o VBM está localizado na região do InAs enquanto que o CBM possui um caráter mais deslocalizado com contribuições similares do caroço de InAs e da camada de InP. Assim como na heteroestrutura radial

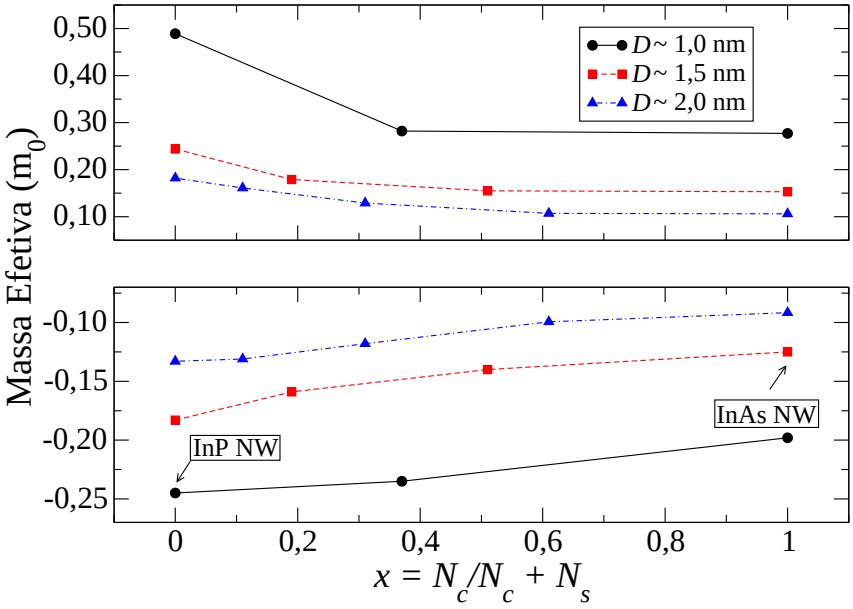

Figura 7.14: Variação das massas efetivas dos elétrons (parte superior) e dos buracos (parte inferior) com a composição x para as NHWs.

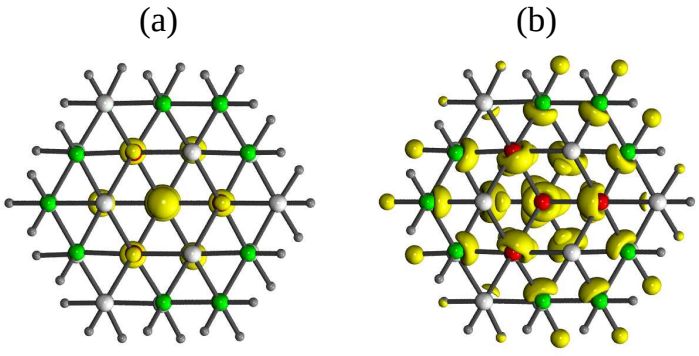

Figura 7.15: Densidade de carga associada ao (a) VBM e ao (b) CBM da NWH1. A isosuperfície exibida corresponde a 30% do valor máximo correspondente ao respectivo nível.

apresentada na seção anterior (NWH3), podemos concluir que estas heteroestruturas possuem um alinhamento de bandas do tipo I com o CBO menor do que o VBO, considerando o caráter deslocalizado do CBM. Um estudo recente realizado em NWHs InAs/InP com estrutura cristalina wurtzita mostrou também que tanto o CBM quanto o VBM estão localizados na região do InAs (SHU *et al.*, 2010). Contudo, os autores observaram que o CBO é maior do que VBO, ou seja, uma tendência oposta à apresentada pelas NWHs InAs/InP com estrutura blenda de zinco.

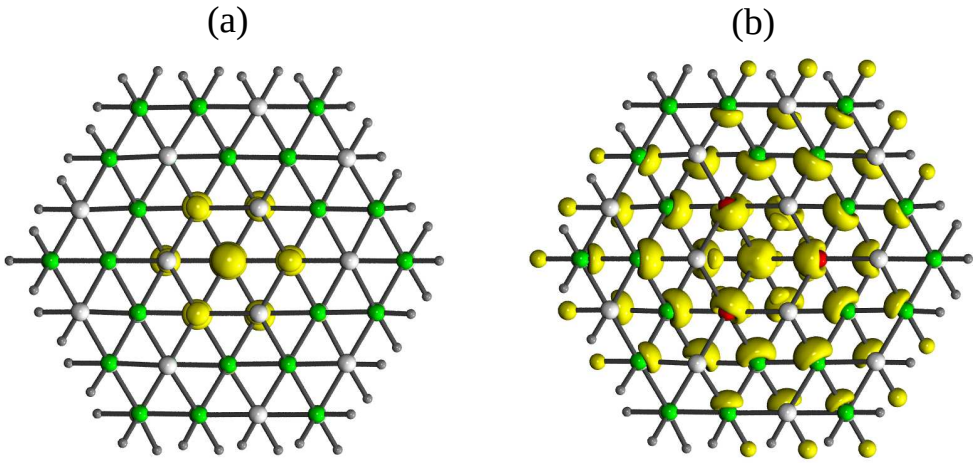

Figura 7.16: Densidade de carga associada ao (a) VBM e ao (b) CBM da NWH2. A isosuperfície exibida corresponde a 30% do valor máximo correspondente ao respectivo nível.

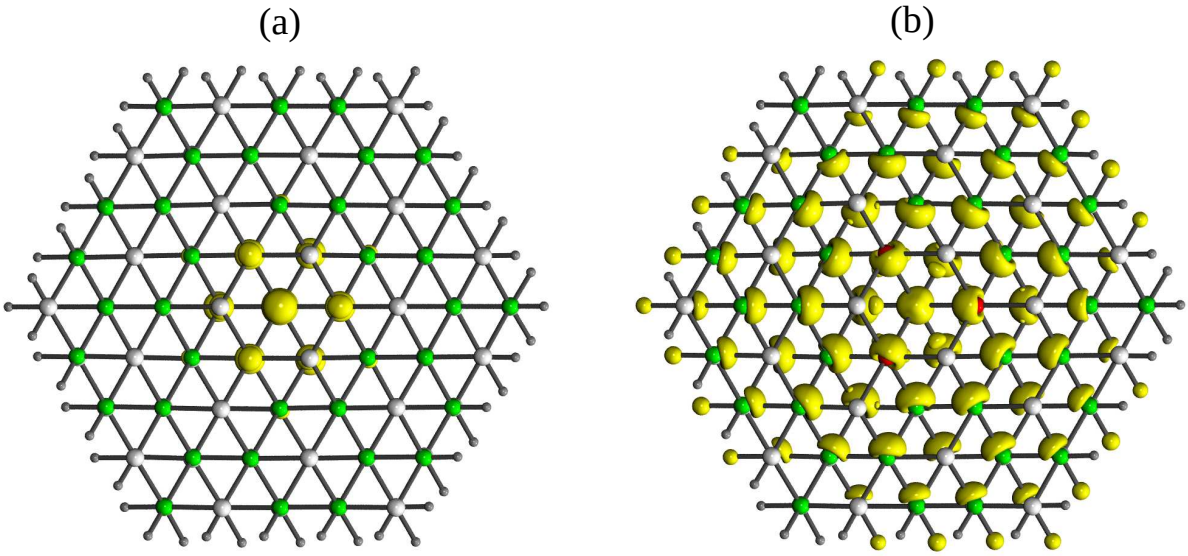

Figura 7.17: Densidade de carga associada ao (a) VBM e ao (b) CBM da NWH4. A isosuperfície exibida corresponde a 30% do valor máximo correspondente ao respectivo nível.

Para determinar os valores do VBO e do CBO, utilizamos o procedimento adotado por Yang e colaboradores, conhecido como *band offset* "operacional" ou "efetivo" (YANG *et al.*, 2008). Neste procedimento, calcula-se a densidade de estados projetada sobre os átomos da região do caroço e da região da camada, associada aos estados eletrônicos próximos do *gap* de energia. Se pelo menos 75% da PDOS pertence à região do caroço, então este estado é definido como um estado confinado no caroço; se mais de 70% da PDOS

pertencer aos átomos da camada, então o estado é definido como um estado confinado na camada; se o estado eletrônico não obedecer a nenhuma das condições acima referidas, então ele é definido como estado não confinado. A percentagem um pouco maior para os estados do caroço (75%) em relação aos estados da camada (70%) está relacionada ao fato de que a função de onda do estado fundamental geralmente concentra-se no centro do nanofio (HUANG; YANG, 2011). O *band offset* operacional é definido como a diferença de energia entre o VBM (CBM) e o primeiro estado eletrônico não confinado na valência (condução). A figura 7.18 ilustra a estrutura de bandas da NWH4 com alguns dos estados eletrônicos que foram analisados.

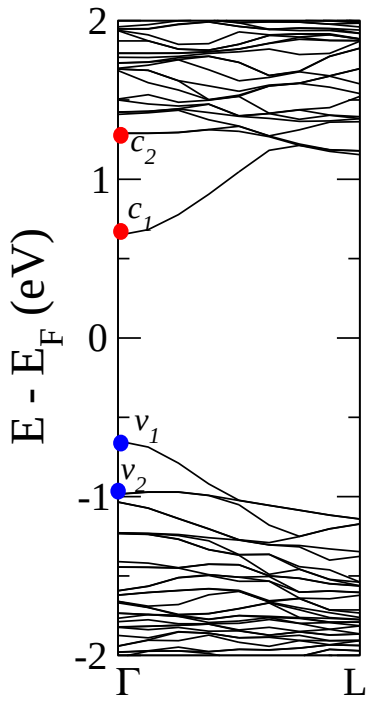

Figura 7.18: Estrutura de bandas da NWH4 exibindo alguns dos estados eletrônicos próximos do *gap* de energia cujas densidades de estados projetadas foram analisadas para determinação do *band offset* efetivo.

Para a NWH4, por exemplo, determinamos que nível c_1 (CBM) é um estado não confinado com contribuições de 36% da região da camada e 64% da região do caroço. O nível c_2 também possui contribuições das duas regiões (52% da camada e 48% do caroço). Neste sentido, dentro dos critérios estabelecidos para a determinação do *band offset* operacional, podemos concluir que o CBO é nulo ou muito pequeno, desde que não

observamos nenhuma transição de um estado confinado para um estado não confinado nas proximidades do *gap*. Este tipo de comportamento para o CBM também foi observado para nanofios Si/Ge crescidos na direção [111] (YANG *et al.*, 2008).

Para o nível v_1, obtivemos que 87% da PDOS é proveniente dos átomos da região do caroço, ou seja, é um estado que se encontra confinado no InAs. O nível v_2, por outro lado, possui uma contribuição de 42% da camada e 58% da região central, o que implica em um estado não confinado. Assim, o VBO é dado pela diferença de energia entre v_1 e v_2 resultando em 0,34 eV.

Embora as contribuições relativas dos níveis c_1, c_2, v_1 e v_2 para as demais NWHs foram aproximadamente as mesmas das descritas para a NWH4, observamos que independentemente do diâmetro e da composição, o CBO manteve-se aproximadamente nulo. O VBO, por outro lado, diminuiu com o aumento da composição x e com um aumento do diâmetro. A tabela 7.3 sintetiza os resultados que foram obtidos para o VBO (ΔE_v) em dois casos: (i) NWHs com o mesmo diâmetro (176 átomos) e variando o tamanho do caroço e da camada e NWHs com um caroço fixo (14 átomos) e (ii) variando a espessura da camada (diâmetro). Tendências similares foram encontradas por Shu e colaboradores em heteroestruturas radiais InAs/InP crescidos ao longo da direção [0001] da estrutura *wurtzite* (SHU *et al.*, 2010).

Tabela 7.3: *Band Offset* operacional de valência (ΔE_v) para algumas NWHs radiais InAs/InP estudadas. N_c e N_s corresponde, respectivamente, ao número de átomos na região do caroço (InAs) e da camada (InP).

D (nm)	N_c	N_s	ΔE_v (eV)	D (nm)	N_c	N_s	ΔE_v (eV)
$\approx$ 2,0	14	108	0,34	$\approx$ 1,0	14	24	0,56
$\approx$ 2,0	38	84	0,32	$\approx$ 1,5	14	60	0,43
$\approx$ 2,0	74	48	0,26	$\approx$ 2,0	14	108	0,34

Capítulo 8

Conclusões

Neste trabalho, realizamos um estudo teórico, através de cálculos de primeiros princípios, baseados na teoria do funcional da densidade, em nanofios de InAs e InP e heteroestruturas de nanofios InAs/InP. Determinamos: (i) como as propriedades estruturais, eletrônicas e mecânicas de nanofios de InAs e InP modificam-se com a redução da dimensionalidade; (ii) a dependência com o diâmetro das propriedades eletrônicas de nanofios de InAs e InP quando estes estiverem submetidos à uma tensão mecânica externa (*stress*); (iii) o efeito do confinamento quântico na massa efetiva dos elétrons e dos buracos em nanofios de InAs crescidos em diferentes direções cristalográficas; (iv) a estabilidade e as propriedades eletrônicas de nanofios de InAs dopados substitucionalmente com impurezas de Cd e Zn; (v) as propriedades estruturais, eletrônicas e mecânicas de heteroestruturais axiais e radiais de nanofios InAs/InP; e (vi) a dependência das propriedades estruturais e eletrônicas de heteroestruturas radiais InAs/InP com a dimensionalidade e com o aumento relativo do tamanho do caroço de InAs e da espessura da camada de InP.

Uma vez que as propriedades de sistemas nanométricos podem diferir significativamente daquelas apresentadas na escala macroscópica, o conhecimento de como estas são alteradas com a redução da dimensionalidade é fundamental quando deseja-se construir dispositivos tecnológicos baseados em sistemas nanoestruturados. Neste contexto, na primeira parte do nosso trabalho, investigamos se as propriedades físicas de nanofios de InAs e InP alteram-se nesta escala de tamanho. Os resultados obtidos mostram que o parâmetro de rede de equilíbrio e o módulo de Young desses sistemas diminuem com a redução do diâmetro, enquanto que o coeficiente de Poisson aumenta. Conforme esperado,

um aumento do confinamento quântico aumenta a separação entre o topo da banda de valência (VBM) e o fundo da banda de condução (CBM) resultando em um aumento do *gap* de energia desses sistemas. Como já previsto por outros pesquisadores, a variação do *gap* de energia com o diâmetro em relação ao *gap* do *bulk* não obedece o comportamento do tipo $1/D^2$, típico de uma partícula em uma caixa. A massa efetiva, tanto dos elétrons quanto dos buracos, nesses materiais, aumenta com a redução da dimensionalidade como resultado de uma dependência em $\mathbf{k}$ do confinamento quântico nesses estados. A função trabalho dos nanofios diminui com o diâmetro, o que está de acordo com os resultados experimentais obtidos para estas nanoestruturas.

Na segunda parte deste trabalho, motivados pelo fato de que quando sistemas são integrados a dispositivos ou depositados em substratos, tensões mecânicas podem naturalmente serem introduzidas na estrutura desses materiais, estudamos a influência de uma tensão mecânica nas propriedades eletrônicas dos nanofios de InAs e InP. Observamos que os potenciais de deformação do VBM e do CBM diminuem com o decréscimo do diâmetro dos nanofios, o que significa que estes níveis são menos influenciados por tensões externas a medida que o nanofio torna-se mais fino. O potencial de deformação do *gap* possui uma mudança de sinal com o diâmetro, passando de um valor negativo para um valor positivo a medida que o diâmetro dos fios aumenta, o que implica que o *gap* de energia desses sistemas é alterado se o fio estiver comprimido ou distendido. A massa efetiva dos portadores de carga nesses nanofios também é alterada se a sua estrutura cristalina estiver tensionada. Este efeito é evidente nos dois fios de menor diâmetro, sendo que no menor deles uma transição de *gap* direto para *gap* indireto foi observada para valores compressivos de *strain*.

Em (iii), nosso estudo mostrou que a massa efetiva dos elétrons e dos buracos em nanofios de InAs, crescidos ao longo de diferentes direções cristalográficas, aumenta com a redução do diâmetro independentemente da direção de crescimento dos nanofios. Contudo, no intervalo de diâmetro estudado, a massa efetiva dos buracos é significativamente menor do que a massa efetiva do cristal. Utilizando a aproximação do tempo médio entre colisões, fizemos uma estimativa das mobilidades dos portadores nestes nanofios e mostramos que existe um intervalo de diâmetro ótimo em que a mobilidade dos buracos excede em aproximadamente cinco vezes a mobilidade do sistema cristalino, enquanto que a mobilidade dos elétrons ainda é comparável com a do sistema *bulk*. Este resultado, que

é completamente inesperado especialmente para nanoestruturas, pois um dos principais desafios da nanoeletrônica é manter a alta mobilidade dos portadores de carga a medida que o tamanho do material é reduzido, é muito importante do ponto de vista tecnológico pois nossos resultados mostram que é possível obter altas mobilidades em nanofios de InAs tipo-p com diâmetros em torno de 3 nm.

O estudo da estabilidade e das propriedades eletrônicas de nanofios de InAs dopados substitucionalmente com átomos de Cd e Zn mostrou que, independentemente do diâmetro dessas nanoestruturas, as impurezas de Cd preferem a região central dos nanofios enquanto que as impurezas de Zn podem ser incorporadas ao longo de todo o diâmetro do fio. Do ponto de vista eletrônico, observamos que diferentemente de outros nanofios III-V, estas impurezas introduzem níveis aceitadores rasos no *gap* de energia desses materiais possibitando um comportamento tipo-p desses nanofios. Estes resultados explicam as observações experimentais de que, sob certas condições de crescimento, estas nanoestruturas apresentam canais de condução do tipo-p ou do tipo-n. Além disso, nossos resultados apontam possíveis rotas para se obter nanofios de InAs tipo-p, o que constitui um dos maiores desafios para a utilização desses nanofios na área de nanoeletrônica.

Heteroestruturas formadas a partir de nanofios são sistemas de grande interesse tecnológico porque permitem, através de escolhas convenientes de parâmetros estruturais e composicionais, "projetar" uma estrutura eletrônica para aplicações específicas. Além disso, elas podem ser fabricadas a partir de uma grande variedade de materiais, uma vez que nessas nanoestruturas o *strain* introduzido pela união de dois materiais com constantes de rede diferentes pode ser eficientemente acomodado. Assim, na parte final do trabalho (v) e (vi) estudamos as propriedades estruturais, eletrônicas e mecânicas de heteroestruturas axiais e radiais de nanofios InAs/InP. Em (v), observamos que as propriedades estruturais e mecânicas das heteroestruturas de nanofios InAs/InP radiais e axiais possuem características intermediárias entre aquelas dos nanofios de InAs e InP isolados de mesmo diâmetro. Além disso, mostramos que a teoria elástica do contínuo pode ainda ser aplicada para sistemas com dimensões extremamente reduzidas. Do ponto de vista eletrônico, encontramos que a massa efetiva do elétron na heteroestrutura radial é aproximadamente metade do valor que foi obtido para a massa efetiva do nanofio de InAs puro, ou seja, a presença da camada externa de InP aumenta consideravelmente a mobilidade eletrônica desses sistemas. O VBM está localizado na região do InAs enquanto que o

CBM possui um caráter mais deslocalizado com contribuições do caroço e da camada de InP. Para a heteroestrutura axial, por outro lado, o VBM é deslocalizado com contribuições provenientes tanto do segmento de InAs quanto do segmento de InP, enquanto que o CBM encontra-se localizado quase que totalmente no segmento de InAs. Diante destes resultados podemos concluir que o desalinhamento da banda de valência (VBO) e da banda de condução (CBO) na heteroestrutura radial, favorece uma heteroestrutura do tipo I. Para a heteroestrutura axial, nossos resultados sugerem uma possível transição de uma heteroestrutura do tipo I para uma heteroestrutura do tipo II nestas nanoestruturas com diâmetros de ≈ 1 nm.

Na parte (vi) observamos que para um número fixo de camadas atômicas concêntricas, o diâmetro e o parâmetro de rede das heteroestruturas aumentam com o aumento do caroço de InAs (composição) enquanto que o *gap* de energia diminui. Contudo, enquanto que o diâmetro aumenta linearmente com o aumento da composição, o parâmetro de rede e o *gap* possuem desvios significativos do comportamento linear. Para um determinado tamanho de caroço, o parâmetro de rede de equilíbrio destas nanoestruturas aumenta com o diâmetro enquanto que um aumento na camada de InP, e portanto, uma redução do confinamento quântico resulta em uma redução do *gap* do sistema. A massa efetiva dos elétrons e dos buracos diminui com o aumento do caroço de InAs embora não de forma sistemática. Independentemente do tamanho do caroço de InAs, a densidade de carga associada ao VBM está localizada na região do InAs enquanto a densidade de carga associada ao CBM está deslocalizada com contribuições tanto da região do caroço quanto da região da camada. Os valores efetivos do VBO e do CBO, obtidos pelo cálculo da densidade de estados projetada sobre os átomos da região do caroço e da região da camada associada aos estados eletrônicos próximos do *gap* de energia, mostram que o CBO é nulo enquanto que o VBO diminui com o aumento da concentração de InAs e do diâmetro dessas nanoestruturas.

Apêndice A

Demonstração dos teoremas de Hohenberg e Kohn

Teorema 1: *O potencial externo,* $\hat{V}(\mathbf{r})$*, sentido pelos elétrons é determinado de maneira unívoca pela densidade eletrônica do estado fundamental* $\rho_0(\mathbf{r})$.

Seguindo a ideia do artigo original (HOHENBERG; KOHN, 1964), o primeiro teorema de Hohenberg-Kohn é demonstrado via contradição. Por simplicidade e sem perda de generalidade, esta demonstração é feita para um sistema não degenerado e sem polarização de spin.

Prova: Consideremos dois potenciais externos $\hat{V}_1(\mathbf{r})$ e $\hat{V}_2(\mathbf{r})$ que diferem por mais do que uma constante e que levem à uma mesma densidade eletrônica $\rho_0(\mathbf{r})$, ou seja, $\rho_{10}(\mathbf{r}) = \rho_{20}(\mathbf{r})$. Estes dois potenciais, definem dois Hamiltonianos $\hat{H}_1$ e $\hat{H}_2$, que possuem estados fundamentais descritos por $\Psi_{10}(\mathbf{r})$ e $\Psi_{20}(\mathbf{r})$. Do princípio variacional temos:

$$\begin{aligned} E_{10} = \langle \Psi_{10}|\hat{H}_1|\Psi_{10}\rangle &\leq \langle \Psi_{20}|\hat{H}_1|\Psi_{20}\rangle \\ E_{10} &\leq \langle \Psi_{20}|\hat{H}_2|\Psi_{20}\rangle + \langle \Psi_{20}|\hat{H}_1 - \hat{H}_2|\Psi_{20}\rangle \\ E_{10} &\leq E_{20} + \int \Psi^*_{20}(\mathbf{r})[\hat{V}_1(\mathbf{r}) - \hat{V}_2(\mathbf{r})]\Psi_{20}(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \end{aligned} \tag{A.1}$$

De forma similar podemos obter:

$$E_{20} = \langle \Psi_{20}|\hat{H}_2|\Psi_{20}\rangle \leq \langle \Psi_{10}|\hat{H}_2|\Psi_{10}\rangle$$
$$E_{20} \leq \langle \Psi_{10}|\hat{H}_1|\Psi_{10}\rangle + \langle \Psi_{10}|\hat{H}_2 - \hat{H}_1|\Psi_{10}\rangle$$
$$E_{20} \leq E_{10} + \int \Psi^*_{10}(\mathbf{r})[\hat{V}_2(\mathbf{r}) - \hat{V}_1(\mathbf{r})]\Psi_{10}(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \tag{A.2}$$

Somando as equações A.1 e A.2 obtém-se:

$$E_{10} + E_{20} \leq E_{20} + E_{10}, \quad \text{uma contradição !!} \tag{A.3}$$

Desta forma, $\rho_{20}(\mathbf{r})$ não pode ser igual a $\rho_{10}(\mathbf{r})$ caso $\Psi_{10}(\mathbf{r})$ seja diferente de $\Psi_{20}(\mathbf{r})$, ou seja:

$$\Psi_{10}(\mathbf{r}) \neq \Psi_{20}(\mathbf{r}) \Longrightarrow \rho_{10}(\mathbf{r}) \neq \rho_{20}(\mathbf{r}). \tag{A.4}$$

Deste primeiro teorema podemos ver que $\rho_0(\mathbf{r})$ determina $\Psi_0(\mathbf{r})$, ou seja, $\Psi_0(\mathbf{r})$ é um funcional de $\rho_0(\mathbf{r})$. Matematicamente temos:

$$\Psi_0(\mathbf{r}) = \Psi_0[\rho_0(\mathbf{r})], \tag{A.5}$$

que significa que todos os observáveis físicos serão funcionais da densidade eletrônica do estado fundamental.

Teorema 2: *A qualquer densidade tentativa* $\rho(\mathbf{r}) \neq \rho_0(\mathbf{r})$ *corresponde uma energia* $E[\rho(\mathbf{r})]$, *tal que* $E[\rho(\mathbf{r})] \geq E_0[\rho_0(\mathbf{r})]$.

Prova: Utilizando o primeiro teorema podemos escrever a energia do sistema como:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \langle \Psi[\rho(\mathbf{r})]|\hat{H}|\Psi[\rho(\mathbf{r})]\rangle, \tag{A.6}$$

onde $\rho(\mathbf{r})$ é uma densidade eletrônica qualquer associada a $\Psi(\mathbf{r})$. Pelo princípio variacional tem-se:

$$\rho(\mathbf{r}) \neq \rho_0(\mathbf{r}) \Longrightarrow \Psi(\mathbf{r}) \neq \Psi_0(\mathbf{r}) \Longrightarrow E > E_0$$
$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) \Longrightarrow \Psi(\mathbf{r}) = \Psi_0(\mathbf{r}) \Longrightarrow E = E_0. \tag{A.7}$$

Apêndice B

Aproximação da massa efetiva

A escolha de materiais semicondutores a serem utilizados em dispositivos eletrônicos depende dentre outras coisas, de como os portadores de carga, elétrons e/ou buracos neste caso, respondem à aplicação de um campo elétrico externo. Uma maneira simples de entender este processo é usar a aproximação da massa efetiva (EMA - *Effective Mass Approximation*). Nesta aproximação, uma massa fictícia dos portadores de carga, denominada massa efetiva, m^*, leva em consideração todas as interações existentes em uma rede cristalina.

Para tratar o movimento de um portador de carga dentro de um cristal, o conceito de pacote de ondas será utilizado. Esse pacote de onda se movimenta com a velocidade de grupo, v_g, dada pela seguinte expressão:

$$v_g = \frac{\partial \omega}{\partial k}, \tag{B.1}$$

onde k é o vetor de onda e ω é a frequência da onda.

Considerando o movimento de elétrons, cuja energia é $E = \hbar\omega$, obtém-se:

$$\frac{\partial E}{\partial k} = \hbar v_g. \tag{B.2}$$

O trabalho realizado pela força elétrica F para deslocar o elétron de uma distância dx será:

$$dE = Fdx = \hbar v_g dk. \tag{B.3}$$

O deslocamento dx pode ser escrito em termos da velocidade v_g e do intervalo de tempo dt, ou seja:

$$dx = v_g dt. \tag{B.4}$$

Substituindo (B.4) em (B.3) teremos que:

$$F = \hbar \frac{dk}{dt}. \tag{B.5}$$

A aceleração do elétron pode ser obtida pela derivação da expressão (B.2):

$$\frac{dv_g}{dt} = a = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial^2 E}{\partial k \partial t} = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}\frac{dk}{dt}, \tag{B.6}$$

que em termos de (B.5) será:

$$a = \frac{1}{\hbar^2}\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} F. \tag{B.7}$$

Se comparamos a equação (B.7) com a segunda Lei de Newton, podemos notar que os elétrons, sob à ação de um campo elétrico externo se comportam como elétrons livres, mas com uma massa fictícia obtida a partir da relação de dispersão $E(k)$ que inclui todos os efeitos da rede cristalina:

$$m^* = \hbar^2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}\right)^{-1}. \tag{B.8}$$

Como a relação entre E e k não é isotrópica, a massa efetiva, numa definição mais geral, é uma grandeza tensorial com componentes k nas direções α, β dada por:

$$m^*_{\alpha,\beta} = \hbar^2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k_\alpha k_\beta}\right)^{-1}. \tag{B.9}$$

Uma vez que os elétrons responsáveis pela condução estão agrupados em torno do mínimo da banda de condução, a equação (B.9) torna-se independente da direção k e a massa efetiva dos elétrons pode ser aproximada por:

$$m^* = \hbar^2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right)^{-1}_{k=k_c}, \tag{B.10}$$

onde k_c é o ponto k no fundo da banda de condução. A massa efetiva dos elétrons é positiva desde que a curvatura da banda é voltada para cima, e assim eles se movimentam no sentido oposto ao campo elétrico aplicado.

Como a curvatura da banda de condução é diferente da curvatura da banda de valência, as massas efetivas dos elétrons e dos buracos serão diferentes, ou seja, a massa efetiva dos buracos será dada pela seguinte expressão:

$$m_h^* = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right)^{-1}_{k=k_v}, \tag{B.11}$$

onde k_v é o ponto k no topo banda de valência. Neste caso, a massa efetiva é negativa desde que a curvatura da banda de valência é para baixo, e assim, ao contrário do movimento eletrônico, o movimento dos buracos se dá no mesmo sentido do campo aplicado.

Apêndice C

Artigos relacionados à presente Tese

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

SANTOS, C.L.; PIQUINI, P.; LIMA, E.N.; SCHMIDT, T.M. Low hole effective mass in thin InAs nanowires. **Applied Physics Letters**, v.96, p. 043111, 2010.

SANTOS, C.L.; SCHMIDT, T.M.; PIQUINI, P. On the p-type character of Cd-and Zn-doped InAs nanowires. **Nanotechnology**, v.22, p. 265203, 2011.

SANTOS, C.L.; PIQUINI, P. Electronic, structural and mechanical properties of InAs/InP nanowire heterostructures: a first principles study. **Em preparação**.

Referências Bibliográficas

ADACHI, S. **Physical properties of III-V semiconductors compounds**. USA: Wiley-Interscience, 1992. 392 p.

AKIYAMA, T.; NAKAMURA, K.; ITO, T. Structural stability and electronic structures of InP nanowires: Role of surface dangling bonds on nanowire facets. **Physical Review B**, v.73, p. 235308/1-235308/6, 2006.

AKOPIAN, N. *et al.* Crystal Phase Quantum Dots. **Nano Letters**, v.10, p. 1198-1201, 2010.

ALEMANY, M. M. G. *et al.* The Role of Quantum Confinement in p-Type Doped Indium Phosphide Nanowires. **Nano Letters**, v.7, p. 1878-1882, 2007.

ALGRA, R. E. *et al.* Twinning superlattices in indium phosphide nanowires. **Nature**, v.456, p. 369-372, 2008.

ANDZANE, J. *et al.* Two-Terminal Nanoelectromechanical Devices Based on Germanium Nanowires. **Nano Letters**, v.9, p. 1824-1829, 2009.

ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid State Physics**. USA: Brooks/Cole, 1976. 600 p.

ASTROMSKAS, G. *et al.* Doping Incorporation in InAs nanowires characterized by capacitance measurements. **Journal of Applied Physics**, v.108, p. 054306/1-054306/5, 2010.

BAE, J. *et al.* Si nanowire metal-insulator-semiconductor photodetectors as efficient light harvesters. **Nanotechnology**, v.21, p. 095502/1-095502/6, 2010.

BAO, J. *et al.* Optical Properties of Rotationally Twinned InP Nanowire Heterostructures. **Nano Letters**, v.8, p. 836-841, 2008.

BARDEEN, J.; SHOCKLEY, W. Deformation Potentials and Mobilities in Non-Polar Crystals. **Physical Review**, v.80, p. 72-80, 1950.

BECKE, A. D. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, p. 1372-1377, 1993.

BETHUNE, D. S. *et al.* Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. **Nature**, v.363, p. 605-607, 1993.

BHUNIA, S. *et al.* Metalorganic vapor-phase epitaxial growth and characterization of vertical InP nanowires. **Applied Physics Letters**, v.83, p. 3371-3373, 2003.

BJÖRK, M. T. *et al.* One-dimensional heterostructures in semiconductor nanowhiskers. **Applied Physics Letters**, v.80, p. 1058-1060, 2002.

BJÖRK, M. T. *et al.* Nanowire resonant tunneling diodes. **Applied Physics Letters**, v.81, p. 4458-4460, 2002.

BJÖRK, M. T. *et al.* One-dimensional Steeplechase for Electrons Realized. **Nano Letters**, v.2, p. 87-89, 2002.

BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method **Physical Review B**, v.50, p. 17953-17979, 1994.

BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur Quantentheorie der Molekeln **Annalen der Physik**, v.84, p. 457-484, 1927.

BOXBERG F.; SØNDERGAARD, N.; XU, H. Q. Photovoltaics with Piezoelectric Core-Shell Nanowires. **Nano Letters**, v.10, p. 1108-1112, 2010.

BOYD, E. E. *et al.* Scanning gate imaging of quantum dots in 1D ultra-thin InAs/InP nanowires. **Nanotechnology**, v.22, p. 185201/1-185201/8, 2011.

BOYS, S. F.; BERNARDI, F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. **Molecular Physics**, v.19, p. 553-566, 1970.

BREIDI, A. AMRANI, B.; HASSAN, F. E. H. First-principles calculations on the origins of the gap bowing in $InAs_{(1-x)}P_x$ alloys. **Physica B**, v.404, p. 3435-3439, 2009.

BRYLLERT, T. *et al.* Vertical High-Mobility Wrap-Gated InAs Nanowire Transistor. **IEEE Electron Device Letters**, v.27, p. 323-325, 2006.

CAPELLE, K. A bird's-eye view of density-functional theory. **Brazilian Journal of Physics**, v.36, p. 1318-1343, 2006.

CAR, R.; PARRINELLO, M. Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory. **Physical Review Letters**, v.55, p. 2471-2474, 1985.

CAROFF, P. *et al.* Controlled polytypic and twin-plane superlattices in III-V nanowires. **Nature Nanotechnology**, v.4, p. 50-55, 2009.

CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. **Physical Review Letters**, v.45, p. 566-569, 1980.

CHEN, C. *et al.* Silicon nanowire-array-textured solar cells for photovoltaic application. **Journal of Applied Physics**, v.108, p. 094318/1-094318/5, 2010.

CHEN, C. Q. *et al.* Size Dependence of Young's Modulus in ZnO Nanowires. **Physical Review Letters**, v.96, p. 075505/1-075505/4, 2006.

CHEN, M-T. *et al.* Near UV LEDs Made with in Situ Doped p-n Homojunction ZnO Nanowire Arrays. **Nano Letters**, v.10, p. 4387-4393, 2010.

CHIARAMONTE, T. *et al.* Kinetic Effects in InP Nanowire Growth and Stacking Fault Formation: The Role of Interface Roughening. **Nano Letters**, v.11, p. 1934-1940, 2011.

CHUANG, L. C. *et al.* Optical properties of InP nanowires on Si substrates with varied synthesis parameters. **Applied Physics Letters**, v.92, p. 013121/1-013121/3, 2008.

COLINGE, J-P. *et al.* Nanowire transistors without junctions. **Nature Nanotechnology**, v.5, p. 225-229, 2010.

CORNET, D. M.; MAZZETTI, V. G. M.; LA PIERRE, R. R. Onset of stacking faults in InP nanowires grown by gas source molecular beam epitaxy. **Applied Physics Letters**, v.90, p. 013116/1-013116/3, 2007.

DA SILVA, C. G. A hora da nanotecnologia: rumo ao nanomundo. **Ciência Hoje**, v.33, p. 611, 2003.

DAYEH, S. A. *et al.* Transport properties of InAs nanowire field effect transistors: The effects of surface states. **Journal of Vacuum Science and Technology B**, v.25, p. 1432-1436, 2007.

DAYEH, S. A. *et al.* High Electron Mobility InAs Nanowire Field-Effect Transistors. **Small**, v.3, p. 326-332, 2007.

DAYEH, S. A.; YU, E. T.; WANG, D. III-V Nanowire Growth Mechanism: V/III Ratio and Temperature Effects. **Nano Letters**, v.7, p. 2486-2490, 2007.

DAYEH, S. A.; YU, E. T.; WANG, D. Transport Coefficients of InAs Nanowires as a Function of Diameter. **Small**, v.5, p. 77-81, 2009.

DHARA, S. *et al.* Magnetotransport properties of individual InAs nanowires. **Physical Review B**, v.79, p. 121311/1-121311/4, 2009.

DICK, K. A. *et al.* Optimization of Au-assisted InAs nanowires grown by MOVPE. **Journal of Crystal Growth**, v.297, p. 326-331, 2006.

DICK, K. A. *et al.* InAs nanowires grown by MOVPE. **Journal of Crystal Growth**, v.298, p. 631-634, 2007.

DICK, K. A. *et al.* Control of III-V nanowire crystal structure by growth parameter tuning. **Semiconductor Science and Technology**, v.25, p. 024009/1-024009/11, 2010.

DICK, K. A. *et al.* Crystal Phase Engineering in Single InAs Nanowires. **Nano Letters**, v.10, p. 3494-3499, 2010.

DREXLER, K.E. **Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology**. USA: Anchor Books Editions, 1986. 298 p.

DU, J. *et al.* InAs Nanowire Transistors as Gas Sensor and the Response Mechanism. **Nano Letters**, v.9, p. 4348-4351, 2009.

DUAN, X. et al. Indium phosphide nanowires as building blocks for nanoscale electronic and optoelectronic devices. **Nature**, v.409, p. 66-69, 2001.

ELLAWAY, S. W.; FAUX, D. A. Effective elastic stiffnesses of InAs under uniform strain. **Journal of Applied Pysics**, v.92, p. 3027-3033, 2002.

ENGEL, E.; VOSKO, H. S. Exact exchange-only potentials and the virial relation as microscopic criteria for generalized gradient approximations. **Physical Review B**, v.47, p. 13164-13174, 1993.

ERTEKIN, E. *et al.* Equilibrium limits of coherency in strained nanowire heterostructures. **Journal of Applied Pysics**, v.97, p. 114325/1-114325/10, 2005.

EYMERY, J. *et al.* Strain and Shape of Epitaxial InAs/InP Nanowire Superlattice Measured by Grazing Incidence X-ray Techniques. **Nano Letters**, v.7, p. 2596-2601, 2007.

FENG, X. L. *et al.* Low Voltage Nanoelectromechanical Switches Based on Silicon Carbide Nanowires. **Nano Letters**, v.10, p. 2891-2896, 2010.

FERMI, E. Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprieta dell'atomo. **Atti della Accademia Nazionale dei Lincei**, v.6, p. 602-607, 1927.

FERREIRA, L. G.; MARQUES, M.; TELES, L. K. Approximation to density functional theory for the calculation of band gaps of semiconductors. **Physical Review B**, v.78, p. 125116/1-125116/9, 2009.

FEYNMAN, R. P. Forces in molecules. **Physical Review**, v.56, p. 340-343, 1939.

FOCK, V. Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. **Zeits-chrift für Physik A: Hadrons and Nuclei**, v.61, p. 126-148, 1930.

FORD, A. C. *et al.* Diameter-Dependent Electron Mobility of InAs Nanowires. **Nano Letters**, v.9, p. 360-365, 2009.

FORD, A. C. *et al.* Patterned p-Doping of InAs Nanowires by Gas-Phase Surface Diffusion of Zn. **Nano Letters**, v.10, p. 509-513, 2010.

FRÖBERG, L. E. *et al.* Heterostructure Barriers in Wrap Gated Nanowire FETs. **IEEE Electron Device Letters**, v.29, p. 981-983, 2008.

FRÖBERG, L. E. *et al.* Transients in the Formation of Nanowire Heterostructures. **Nano Letters**, v.8, p. 3815-3818, 2008.

GALICKA, M. *et al.* Modelling the structure of GaAs and InAs nanowires. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v.20, p. 454226/1-454226/2, 2008.

GAO, L. *et al.* Self-Catalyzed Epitaxial Growth of Vertical Indium Phosphide Nanowires on Silicon. **Nano Letters**, v.9, p. 2223-2228, 2009.

GLAS, F. Critical dimensions for the plastic relaxation of strained axial heterostructures in free-standing nanowires. **Physical Review B**, v.74, p. 121302(R)/1-121302(R)/4, 2006.

GUDIKSEN, M. S.; LIEBER, C. M. Diameter-selective synthesis of semiconductor nanowires. **Journal of the American Chemical Society**, v.122, p. 8801-8802, 2000.

GUDIKSEN, M. S.; WANG, J.; LIEBER, C. M. Synthetic Control of the Diameter and Length of Single Crystal Semiconductor Nanowires **The Journal of Physical Chemistry B**, v.105, p. 4062-4064, 2001.

GUDIKSEN, M. S. *et al.* Growth of nanowire superlattice structures for nanoscale photonics and electronics. **Nature**, v.415, p. 617-620, 2002.

GUDIKSEN, M. S.; WANG, J.; LIEBER, C. M. Size-Dependent Photoluminescence from Single Indium Phosphide Nanowires. **The Journal of Physical Chemistry B**, v.106, p. 4036-4039, 2002.

HAAS, P. *et al.* Systematic investigation of a family of gradient-dependent functionals for solids. **Physical Review B**, v.81, p.125136/1-125136/10, 2010.

HANG, Q. *et al.* Ambipolar conduction in transistors using solution grown InAs nanowires with Cd doping. **Applied Physics Letters**, v.90, p. 062108/1-062108/3, 2007.

HANG, Q. *et al.* Role of Molecular Surface Passivation in Electrical Transport Properties of InAs Nanowires. **Nano Letters**, v.8, p. 49-55, 2008.

HARTREE, D. The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. theory and methods. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v.24, p. 89-132, 1928.

HEAD-GORDON, M. A doubles correction to electronic excited states from configuration

interaction in the space of single substitutions. **Chemical Physics Letters**, v.219, p. 21-29, 1994.

HERRING, C. A New Method for Calculating Wave Functions in Crystals. **Physical Review**, v.57, p. 1169-1177, 1940.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, v.136, p. B864-B871, 1964.

HU, J.; LIU, X. W.; PAN, B. C. A study of the size-dependent elastic properties of ZnO nanowires and nanotubes. **Nanotechnology**, v.19, p. 285710/1-285710/6, 2008.

HUA, B. *et al.* Single GaAs/GaAsP Coaxial Core-Shell Nanowire Lasers. **Nano Letters**, v.9, p. 112-116, 2008.

HUANG, H. *et al.* Control of the crystal structure of InAs nanowires by tuning contributions of adatom diffusion. **Nanotechnology**, v.21, p. 475602/1-475602/9, 2010.

HUANG, S.; YANG, L. Strain engineering of band offsets in Si/Ge core-shell nanowires. **Applied Physics Letters**, v.98, p. 093114/1-093114/3, 2011.

IIJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v.354, p. 56-58, 1991.

IIJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. **Nature**, v.363, p. 603-605, 1993.

JIANG, X. *et al.* InAs/InP radial nanowire heterostructures as high electron mobility devices. **Nano Letters**, v.7, p. 3214-3218, 2007.

JOHANSSON, J. *et al.* Structural properties of <111>B-oriented III-V nanowires. **Nature Materials**, v.5, p. 574-580, 2006.

JOHANSSON, J. *et al.* Diameter Dependence of the Wurtzite-Zinc Blende Transition in InAs Nanowires. **Journal of Physical Chemistry C**, v.114, p. 3837-3842, 2010.

JOYCE, H. J. *et al.* Unexpected Benefits of Rapid Growth Rate for III-V Nanowires. **Nano Letters**, v.9, p. 695-701, 2009.

JOYCE, H. J. *et al.* Phase Perfection in Zinc Blende and Wurtzite III-V Nanowires Using Basic Growth Parameters. **Nano Letters**, v.10, p. 908-915, 2010.

KAGIMURA, R.; NUNES, R. W.; CHACHAM, H. Structures of Si and Ge Nanowires in the Subnanometer Range. **Physical Review Letters**, v.95, p. 115502/1-115502/4, 2005.

KARANTH, D.; HUAXIANG, F. Polarization ratio and effective mass in InP nanowires: Effect of crystallographic axis. **Physical Review B**, v.74, p. 155312/1-155312/2, 2006.

KHAYER, M. A.; LAKE, R. K. The Quantum and Classical Capacitance Limits of InSb and InAs Nanowire FETs. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v.56, p. 2215-2223, 2009.

KIM, D-J. *et al.* Dual-Gate Multiple-Channel ZnO Nanowire Transistors. **Journal of Electronic Materials**, v.39, p. 563-567, 2010.

KIM, Y-S.; HUMMER, K.; KRESSE, G. Accurate band structures and effective masses for InP, InAs, and InSb using hybrid functionals. **Physical Review B**, v.80, p. 035203/1-035203/9, 2009.

KIM, Y-S. *et al.* Towards efficient band structure and effective mass calculations for III-V direct band-gap semiconductors. **Physical Review B**, v.82, p. 205212/1-205212/11, 2010.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v.140, p. A1133-A1138, 1965.

KRESSE, G. FURTHMÜLLER, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. **Physical Review B**, v.54, p. 11169-11186, 1996.

KRESSE, G.; HAFNER, J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. **Physical Review B**, v.47, p. 558-561, 1993.

KRIJN, M. P. C. M. Heterojunction band offsets and effective masses in III-V quaternary alloys. **Semiconductor Science and Technology**, v.6, p. 27-31, 1991.

KRISHNAMACHARI, U. *et al.* Defect-free InP nanowires grown in [001] direction on InP (001). **Applied Physics Letters**, v.85, p. 2077-2079, 2004.

KROGSTRUP, P. *et al.* Structural Phase Control in Self-Catalyzed Growth of GaAs Nanowires on Silicon (111). **Nano Letters**, v.10, p. 4475-4482, 2010.

KROTO, H.W. *et al.* C_{60}: Buckministerfullerene. **Nature**, v.318, p. 162-163, 1985.

LARSSON, M. W. *et al.* Strain mapping in free-standing heterostructured wurtzite InAs/InP nanowires. **Nanotechnology**, v.18, p. 1-8, 2006.

LAUHON, L. J. *et al.* Epitaxial core-shell and core-multishell nanowire heterostructure. **Nature**, v.420, p. 57-61, 2002.

LEÃO, C. R. **Propriedades eletrônicas de nanofios semicondutores**. 2008. 155 ff. Tese (Doutorado em Física) - Universidade de São Paulo, 2008.

LEE, B.; RUDD, R. E. First-principles calculation of mechanical properties of Si <001> nanowires and comparison to nanomechanical theory. **Physical Review B**, v.75, p. 195328/1-195328/13, 2007.

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v. 37, p. 785-789, 1988.

LEU, P. W.; SVIZHENKO, A.; CHO, K. Ab initio calculations of the mechanical and electronic properties os strained Si nanowires. **Physical Review B**, v.77, p. 235305/1-235305/14, 2008.

LEXHOLM, M. *et al.* Optical determination of Young's modulus os InAs nanowires. **Applied Physics Letters**, v.95, p. 113103/1-113103/3, 2009.

LI, D.; WANG, Z.; GAO, F. First-principles study of the electronic properties of wurtzite, zinc-blende, and twinned InP nanowires. **Nanotechnology**, v. 21, p. 505709, 2010.

LI, H-Y. *et al.* Remote p-Doping of InAs Nanowires. **Nano Letters**, v.7, p. 1144-1148, 2007.

LIANG, H.; UPMANYU, M.; HUANG, H. Size-dependent elasticity of nanowires: Non-linear effects. **Physical Review B**, v.71, p. 241403/1-241403/4, 2005.

LIND, E. *et al.* Improved Subthreshold Slope in an InAs Nanowire Heterostructure Field-Effect Transistor. **Nano Letters**, v.6, p.1842-1846, 2006.

LOGAN, P.; PENG, X-H. Strain-modulated electronic properties of Ge nanowires: A first-principles study. **Physical Review B**, v.80, p. 115322/1-115322/7, 2009.

LOUIE, S. G.; FROYEN, S.; COHEN, M. L. Nonlinear ionic pseudopotentials in spin-density-functional calculations. **Physical Review B**, v.26, p. 1738-1742, 1982.

LU, W.; LIEBER, C. M. Nanoelectronics from the bottom up. **Nature Materials**, v.6, p. 841-850, 2007.

MA, D. D. D. *et al.* Small-Diameter Silicon Nanowire Surfaces. **Science**, v.299, p. 1874-1877, 2003.

MADELUNG, O.; SCHULZ, M.; WEISS, H. **Landolt-Börnstein Numerical data and Functional Relationship in Science and Technology New Series**, v.17, New York: Springer-Verlag, 1982. p.

MANDL, B. *et al.* Growth Mechanism of Self-Catalyzed Group III-V Nanowires. **Nano Letters**, v.10, p. 4443-4449, 2010.

MASSIDDA, S. *et al.* Structural and electronic properties of narrow-band-gap semiconductors: InP, InAs, and InSb. **Physical Review B**, v.41, p. 12079-12085, 1990.

MATTILA, M. *et al.* Crystal-structure-dependent photoluminescence from InP nanowires. **Nanotechnology**, v.17, p. 1580-1583, 2006.

MATTILA, M. *et al.* Enhanced luminescence from catalyst-free grown InP nanowires. **Applied Physics Letters**, v.90, p. 033101/1-033101/3, 2007.

MELO, C. P; PIMENTA, M. Nanociências e Nanotecnologia. **Parcerias Estratégicas**, n.18, p. 1-248, 2004.

MENEZES R. D. **Estabilidade e plasticidade de nanofios de** *Si*. 2006. 100 ff. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2006.

MINOT, E. D. et al. Single quantum dot nanowire LEDs. **Nano Letters**, v.7, p. 367-371, 2007.

MOEWE, M. et al. Growth mechanisms and crystallographic structure of InP nanowires

on lattice-mismatched substrates. **Journal of Applied Physics**, v.104, p. 044313/1-044313/4, 2008.

MOHSENI, P.K. et al. GaP/GaAsP/GaP core-multishell nanowire heterostructures on (111) silicon. **Nanotechnology**, v.18, p. 445304/1-445304/6, 2007.

MOLINA, S. I. *et al.* Determination of the strain generated in InAs/InP quantum wires: prediction of nucleation sites. **Nanotechnology**, v.17, p. 5652-5658, 2006.

MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. **Physical Review B**, v.13, p. 5188-5192, 1976.

MOREIRA, M. D.; VENEZUELA, P.; SCHMIDT, T. M. The effects of oxygen on the surface passivation of InP nanowires. **Nanotechnology**, v. 19, p.065203/1-065203/6, 2008.

MOREIRA, M. D.; VENEZUELA, P.; MIWA, R. H. InP and InAs nanowires hetero- and homojunctions: energetic stability and electronic properties. **Nanotechnology**, v.21, p.285204/1-285204/6, 2010.

MØLLER, C.; PLESSET, M. S. Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems. **Physical Review**, v.46, p. 618-622, 1934.

MURNGAHAN, F. D. The Compressibility of Media under Extreme Pressures. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v.30, p. 244-247, 1944.

MUSIN, R. N.; WANG, X-Q. Structural and electronic properties of epitaxial core-shell nanowire heterostructures. **Physical Review B**, v.71, p. 155318/1-155318/4, 2005.

NARVÁEZ, A. C. *et al.* Evidence of space charge regions within semiconductor nanowires from Kelvin probe force microscopy. **Nanotechnology**, v.20, p. 465705/1-465705/7, 2009.

NILSSON, H. A. *et al.* A Radio Frequency Single-Electron Transistor Based on an InAs/InP Heterostructure Nanowire. **Nano Letters**, v.8, p. 872-875, 2008.

NIQUET, Y-M.; MOJICA, D. C. Quantum dots and tunnel barriers in InAs/InP nanowire heterostructures: Electronic and optical properties. **Physical Review B**, v.77, p. 115316/1-115316/12, 2008.

NOVIKOV, D. L. *et al.* LDA simulations of pressure-induced anomalies in c/a and electric-field gradients for Zn and Cd. **Physical Review B**, v.56, p. 7206-7214, 1997.

OFFERMANS, P.; CREGO-CALAMA, M.; BRONGERSMA, S. H. Gas Detection with Vertical InAs Nanowire Arrays. **Nano Letters**, v.10, p. 2412-2415, 2010.

PAIMAN, S. *et al.* The effect of V/III ratio and catalyst particle size on the crystal structure and optical properties of InP nanowires. **Nanotechnology**, v.20, p. 225606/1-225606/7, 2009.

PAIMAN, S. *et al.* Growth temperature and V/III ratio effects on the morphology and crystal structure of InP nanowires. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v.43, p. 445402/1-445402/6, 2010.

PAL, B. *et al.* Type-II behavior in wurtzite InP/InAs/InP core-multishell nanowires. **Applied Physics Letters**, v.93, p. 073105/1-073105/3, 2008.

PARK, H-G. *et al.* A wavelength-selective photonic-crystal waveguide coupled to a nanowire light source. **Nature Photonics**, v.2, p.622-626, 2008.

PAYNE, M. C. *et al.* Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. **Reviews of Modern Physics**, v.64, p. 1045-1097, 1992.

PEDROZA, L. S.; DA SILVA, A. J. R.; CAPELLE, K. Gradient-dependent density functionals of the Perdew-Burke-Ernzerhof type for atoms, molecules, and solids. **Physical Review B**, v.79, p. 201106/1-201106/4, 2009.

PEMASIRI, K. *et al.* Carrier Dynamics and Quantum Confinement in type II ZB-WZ InP Nanowire Homostructures. **Nano Letters**, v.9, p. 648-654, 2009.

PENG, X-H. *et al.* Ab Initio Study of Size and Strain Effects on the Electronic Properties of Si Nanowires. **International Journal of Applied Mechanics**, v.1, p. 483-499, 2009.

PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Physical Review B**, v.23, p. 5048-5079, 1981.

PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation for the electron-gas correlation energy. **Physical Review B**, v.45, p. 13244-13249, 1992.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters**, v.77, p. 3865-3868, 1996.

PERSSON, A. I. *et al.* The fabrication of dense and uniform InAs nanowire arrays. **Nanotechnology**, v.20, p. 225304/1-225304/7, 2009.

PERSSON, M. P.; XU, H. Q.; Electronic structure of [100]-oriented free-standing InAs and InP nanowires with square and rectangular cross sections. **Physical Review B**, v.73, p. 125346/1-125346/9, 2006.

PETTERSSON, H. et al. Infrared Photodetectors in Heterostructure Nanowires. **Nano Letters**, v.6, p. 229-232, 2006.

PFUND, A. *et al.* Fabrication of Semiconductor Nanowires for Electronic Transport Measurements. **Chimia**, v.60, p. 729-734, 2006.

PISTOL, M-E.; PRYOR, C. E. Band structure of core-shell semiconductor nanowires. **Physical Review B**, v.78, p. 115319/1-115319/12, 2008.

PISTOL, M-E.; PRYOR, C. E. Band structure of segmented semiconductor nanowires. **Physical Review B**, v.80, p. 035316/1-035316/14, 2009.

PLANK, N. O. V. *et al.* Efficient ZnO Nanowire Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells Using Organic Dyes and Core-shell Nanostructures. **The Journal of Physical Chemistry C**, v.113, p. 18515-18522, 2009.

PRYOR, C. E.; PISTOL, M-E. Band-edge diagrams for strained III-V semiconductor quantum wells, wires, and dots. **Physical Review B**, v.72, p. 205311/1-205311/11, 2005.

PULAY, P. Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules. I. Theory. **Molecular Physics**, v.17, p. 197-204, 1969.

QI, J.; SHI, D.; WANG, B. Different mechanical properties of the pristine and hydrogen passivated ZnO nanowires. **Computacional Materials Science**, v.46, p. 303-306, 2009.

RINKIO, M. *et al.* High-Speed Memory from Carbon Nanotube Field-Effect Transistors with High-kappa Gate Dielectric. **Nano Letters**, v.9, p. 643-647, 2009.

ROESLER, J.; HARDERS, H.; BAEKER, M. Mechanical behaviour of fibre reinforced

composites. In **Mechanical Behaviour of Engineering Materials**. Alemanha: Springer, 2007. p. 295-325.

ROSSATO J. **Estabilidade e propriedades eletrônicas de nanotubos de BC_2N**. 2009. 122 ff. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal de Santa Maria, 2009.

SAMUELSON, L. *et al.* Semiconductor nanowires for 0D and 1D physics and applications. **Physica E**, v.25, p. 313-318, 2004.

SANO, K. *et al.* A Monte-Carlo simulation study of twinning formation in InP nanowires. **Journal of Crystal Growth**, v.301-302, p. 862-865, 2007.

SCHEFFLER, M. *et al.* Diameter-dependent conductance of InAs nanowires. **Journal of Applied Physics**, v.106, p. 124303/1-124303/4, 2009.

SCHMIDT, T. M. *et al.* Stability and electronic confinement of free-standing InP nanowires: Ab initio calculations. **Physical Review B**, v.72, p. 193404/1-193404/4, 2005.

SCHMIDT, T.M. Hydrogen and oxygen on InP nanowire surfaces. **Applied Physics Letters**, v.89, p. 123117/1-123117/3, 2006.

SCHMIDT, T. M. *et al.* Electronic and magnetic properties of Mn-doped InP nanowires from first principles. **Physical Review B**, v.73, p. 235330/1-235330/5, 2006.

SCHMIDT, T. M. Surface effects on the energetic and spintronic properties of InP nanowires diluted with Mn: First-principles calculations. **Physical Review B**, v.77, p. 085325/1-085325/6, 2008.

SCHMIDT, V.; SENZ, S.; GÖSELE, U. Diameter-Dependent Growth Direction of Epitaxial Silicon Nanowires. **Nano Letters**, v.5, p. 931-935, 2005.

SCHROER, M. D.; PETTA, J. R. Correlating the Nanostructure and Electronic Properties of InAs Nanowires. **Nano Letters**, v.10, p. 1618-1622, 2010.

SEIFERT, W. *et al.* Growth of one-dimensional nanostructures in MOVPE. **Journal of Crystal Growth**, v.272, p. 211-220, 2004.

SHTRIKMAN, H. *et al.* Method for Suppression of Stacking Faults in Wurtzite III-V Nanowires. **Nano Letters**, v.9, p. 1506-1510, 2009.

SHU, H. *et al.* Spatial confinement of carriers and tunable band structures in InAs/InP coreshell nanowires. **Chemical Physics Letters**, v.495, p. 261-265, 2010.

SHU, H. *et al.* Structural Stability and Electronic Properties of InAs Nanowires and Nanotubes: Effects of Surface and Size. **The Journal of Physical Chemistry C**, v.114, p. 17514-17518, 2010.

SLATER, J. C. Note on Hartree's Method. **Physical Review**, v.35, p. 210-211, 1930.

SLATER, J. C. Wave Functions in a Periodic Potencial. **Physical Review**, v.51, p. 846-851, 1937.

SLATER, J.C.; KOSTER, G.F. Simplifield LCAO Method for the Periodic Potential Problem. **Physical Review**, v.94, p. 1498-1524, 1954.

SOLANKI, R. *et al.* Atomic layer deposition of ZnSe/CdSe superlattice nanowires. **Applied Physics Letters**, v.81, p. 3864-3866, 2002.

SØRENSEN, B. S. *et al.* Ambipolar transistor behavior in p-doped InAs nanowires grown by molecular beam epitaxy. **Applied Physics Letters**, v.92, p. 012119/1-012119/3, 2008.

STORM, K. *et al.* Gate-Induced Fermi Level Tuning in InP Nanowires at Efficiency Close to the Thermal Limit. **Nano Letters**, v.11, p. 1127-1130, 2011.

SUN, W-F.; LI, M-C.; ZHAO, L-C. Ab initio study of electronic structures of InAs and GaSb nanowires along various crystallographic orientations. **Computational Materials Science**, v.50, p. 780-789, 2010.

SZABO, A.; OSTLUND, N.S. **Modern quantum chemistry - Introduction to advanced electronic structure theory**. New York: Dover publications, 1996. 466 p.

TAKAHASHI, T. *et al.* Parallel Array InAs Nanowire Transistors for Mechanically Bendable, Ultrahigh Frequency Electronics. **ACS Nano**, v.4, p. 5855-5860, 2010.

TANG, X.; DE, V. K.; MEINDL, J. D. Intrinsic MOSFET parameter fluctuations due to random dopant placement. **IEEE Transactions on Very Large Scale Integration (VLSI) Systems**, v.5, p. 369-376, 1997.

TANIGUCHI, N. On the Basic Concept of 'Nano-Technology'. **Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, Part II**, Japan Society of Precision Engineering, 1974.

TCHERNYCHEVA, M. *et al.* Au-assisted molecular beam epitaxy of InAs nanowires: Growth and theoretical analysis. **Journal of Applied Physics**, v.102, p. 094313/1-094313/8, 2007.

THELANDER, C. *et al.* Single-electron transistors in heterostructure nanowires. **Applied Physics Letters**, v.83, p. 2052-2054, 2003.

THELANDER, C. *et al.* Electron transport in InAs nanowires and heterostructure nanowire devices. **Solid State Communications**, v.131, p. 573-579, 2004.

THELANDER, C. *et al.* Nanowire Single-Electron Memory. **Nano Letters**, v.5, p. 635-638, 2005.

THELANDER, C. *et al.* Development of a Vertical Wrap-Gated InAs FET. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v.55, p. 3030-3036, 2008.

THELANDER, C. *et al.* The electrical and structural properties of n-type InAs nanowires grown from metal-organic precursors. **Nanotechnology**, v.21, p. 205703/1-205703/9, 2010.

THELANDER, C. *et al.* Effects of Crystal Phase Mixing on the Electrical Properties of InAs Nanowires. **Nano Letters**, *in press*, 2011.

THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. **Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v.23, p. 542-548, 1927.

VALLETT, A. L. *et al.* Fabrication and Characterization of Axially Doped Silicon Nanowire Tunnel Field-Effect Transistors. **Nano Letters**, v.12, p. 4813-4818, 2010.

VAN KOUWEN, *et al.* Single quantum dot nanowire photodetectors. **Applied Physics Letters**, v.97, p. 113108/1-113108/3, 2010.

VAN TILBURG, J. W. W. *et al.* Surface passivated InAs/InP core/shell nanowires. **Semiconductor Science and Technology**, v.25, p. 024011/1-024011/8, 2010.

VAN VUGT, L. K. *et al.* Increase of the Photoluminescence Intensity of InP Nanowires

by Photoassisted Surface Passivation. **Journal of the American Chemical Society**, v.127, p. 12357-12362, 2005.

VIEIRA, D. **Correções de auto-interação na teoria do funcional da densidade: investigação em modelos de sistemas de muitos corpos**. 2010. 175 ff. Tese (Doutorado em Física) - Universidade de São Paulo, 2010.

VOON, L. C. L. Y.; WILLATZEN, M. Electron states in modulated nanowires. **Journal of Applied Physics**, v.93, p. 9997-10000, 2003.

VOON, L. C. L. Y. *et al.* Prediction of barrier localization in modulated nanowires. **Journal of Applied Physics**, v.96, p. 4660-4662, 2004.

VURGAFTMAN, I.; MEYER, J. R.; RAM-MOHAN, L. R. Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys. **Journal of Applied Physics**, v.89, p. 5815-5875, 2001.

WAGNER, R. S.; ELLIS, W. C. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. **Applied Physics Letters**, v.4, p. 89-90, 1964.

WANG, F. *et al.* The Scaling of the Effective Band Gaps in Indium-Arsenide Quantum Dots and Wires. **ACS Nano**, v.2, p. 1903-1913, 2008.

WANG, S. Q.; YE, H. Q. First-principles study on elastic properties and phase stability of III-V compounds. **physica status solidi b**, v.240, p. 45-54, 2003.

WANG, Z. *et al.* Large Signal Operation of Small Band-Gap Carbon Nanotube-Based Ambipolar Transistor: A High-Performance Frequency Doubler. **Nano Letters**, v.10, p. 3648-3655, 2010.

WEI, S-H; ZUNGER, A. Calculated natural band offsets of all II-VI and III-V semiconductors: Chemical trends and the role of cation d orbitals. **Applied Physics Letters**, v.72, p. 2011-2013, 1998.

WOO, R. L. *et al.* Effect of Twinning on the Photoluminescence and Photoelectrochemical Properties of Indium Phosphide Nanowires Grown on Silicon (111). **Nano Letters**, v.8, p. 4664-4669, 2008.

WU, Y. *et al.* Controlled Growth and Structures of Molecular-Scale Silicon Nanowires. **Nano Letters**, v.4, p. 433-436, 2004.

YAMASHITA, T. *et al.* Theoretical investigations on the formation of wurtzite segments in group III-V semiconductor nanowires. **Applied Surface Science**, v.254, p. 7668-7671, 2008.

YANG, L. *et al.* Quantum confinement effect in Si/Ge core-shell nanowires: First-principles calculations. **Physical Review B**, v.77, 195325/1-195325/5, 2008.

YANG, P.; YAN, R.; FARDY, M. Semiconductor Nanowire: What's Next? **Nano Letters**, v.10, p. 1529-1536, 2010.

YANG, P. *et al.* Controlled Growth of ZnO Nanowires and Their Optical Properties. **Advanced Functional Materials**, v.12, p. 323-331, 2002.

YU, H. *et al.* Two- versus three-dimensional quantum confinement in indium phosphide wires and dots. **Nature Materials**, v.2, p. 517-520, 2003.

ZANOLLI, Z. *et al.* Fabrication, optical characterization and modeling of strained core-shell nanowires. **Thin Solid Films** v.515, p.793-796, 2006.

ZANOLLI, Z. *et al.* Quantum-confinement effects in InAs-InP core-shell nanowires. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v.19, p. 295219/1-295219/8, 2007.

ZANOLLI, Z. *et al.* Model GW band structure of InAs and GaAs in the wurtzite phase. **Physical Review B**, v.75, p. 245121/1-245121/8, 2007.

ZHANG, L. *et al.* Wide InP Nanowires with Wurtzite/Zincblende Superlattice Segments Are Type-II whereas Narrower Nanowires Become Type-I: An Atomistic Pseudopotential Calculation. **Nano Letters**, v.10, p. 4055-4060, 2010.

ZHENG, G.; GAO, X. P. A.; LIEBER, C. M. Frequency Domain Detection of Biomolecules Using Silicon Nanowire Biosensors. **Nano Letters**, v.10, p. 3179-3183, 2010.

ZIMMLER, M. A. *et al.* Laser action in nanowires: Observation of the transition from amplified spontaneous emission to laser oscillation. **Applied Physics Letters**, v.93, p. 051101/1-051101/3, 2008.