

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

**OXIDAÇÃO DE NANOFIOS DE InP: UM ESTUDO DE
PRIMEIROS PRINCÍPIOS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Mailing Berwanger

**Santa Maria, RS, Brasil
2012**

OXIDAÇÃO DE NANOFIOS DE InP: UM ESTUDO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS

por

Mailing Berwanger

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado 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 obtenção do grau de **Mestre em Física.**

Orientador: Dr. Paulo Cesar Piquini

Santa Maria, RS, Brasil

2012

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

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

**OXIDAÇÃO DE NANOFIOS DE InP: UM ESTUDO DE
PRIMEIROS PRINCÍPIOS**

elaborada por

Mailing Berwanger

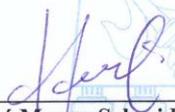
como requisito parcial para a obtenção do grau de

Mestre em Física

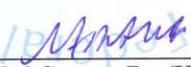
COMISSÃO EXAMINADORA:



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



Tomé Mauro Schmidt, Dr. (UFU)



Marcos André Carara, Dr. (UFSM)

Santa Maria, 17 de dezembro de 2012.

Dedico aos meus pais Gilmar Henrique e Eliane B. Berwanger que são os principais motivadores da minha jornada acadêmica. E, ao meu irmão Fernando Henrique, minha “fábrica de sonhos”. Eu também amo vocês.

Agradecimentos

Agradeço, primeiramente, aos meus pais Gilmar Henrique e Eliane pelo apoio, incentivo, amor e paciência.

Agradeço ao meu irmão amado Fernando Henrique Berwanger, por ter transformado momentos de tensão e preocupação em alegrias.

Agradeço a minha querida avó Dulce, que sempre demonstrou interesse em relação às minhas atividades. Agradeço a minha avó Alda (em memória), pelas belas lembranças da infância e por sua história de vida ter sido incentivadora.

Agradeço de forma especial a meus familiares e amigos, que compreenderam a minha ausência em diversos momentos importantes.

Agradeço a minha professora de Física do Ensino Médio Iolanda e ao professor Carmo Heinemann, pessoas as quais admiro muito, pois foram suas aulas que despertaram em mim a vontade de seguir nessa área.

Agradeço de forma especial ao meu orientador Dr. Paulo Cesar Piquini pela oportunidade e, pelo apoio e disponibilidade desde meu ingresso na Universidade Federal de Santa Maria.

Laços afetuosos foram criados nesse tempo, inclusive, tão fortes quanto aos de infância. Agradeço a meus colegas de Laboratório de Estrutura de Eletrônica dos Materiais (LeelMat) e aos demais colegas do curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Maria, por terem participado dessa etapa da minha vida. Agradeço aos professores do curso, em especial, ao Dr. Leandro Barros da Silva, ao Dr. Rogério José Baierle e ao Dr. Celso da Silva pelas discussões em grupo e condução nos estudos.

Agradeço a Sra. Saionara pelo auxílio e disponibilidade de sempre.

Agradeço ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), pelo financiamento da pesquisa realizada. Agradeço ao CENAPAD (Centro Nacional de Processamento em Alto Desempenho- Unicamp) pelo suporte computacional e, ao tempo de cpu cedido pelo Grupo SAMPA e a FAPESP pelo apoio financeiro ao cluster.

Os princípios da física, pelo o que eu posso perceber, não falam contra a possibilidade de manipular as coisas átomo a átomo. Não seria uma violação da lei, é algo que teoricamente, pode ser feito mas que na prática nunca foi levado a cabo, porque somos grandes demais.

Richard Feynman

RESUMO

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

OXIDAÇÃO DE NANOFIOS DE InP: UM ESTUDO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS

AUTOR: MAILING BERWANGER

ORIENTADOR: PAULO CESAR PIQUINI

Santa Maria, 17 de dezembro de 2012.

Um estudo de nanofios de InP oxidados, assim como das etapas iniciais do processo de oxidação é realizado usando cálculos de primeiros princípios e dinâmica molecular a 300K, dentro da Teoria do Funcional da Densidade. Um nanofio de InP na fase wurtzita num ambiente contendo um gás de moléculas O_2 é usado para simular as etapas iniciais do processo de oxidação do nanofio. A dinâmica molecular revela que as moléculas de O_2 se dissociam preferencialmente em reações com átomos de P, com os átomos de oxigênio sendo incorporados em suas camadas superficiais. A simulação de dinâmica molecular do nanofio de InP já oxidado revela uma função distribuição de pares muito próxima à do fio puro, embora haja desestruturação da fase cristalina local. Os defeitos gerados pela presença dos átomos de oxigênio levam a um fechamento do gap de energia, devido principalmente à contribuições vindas dos átomos de In ligados ao oxigênio.

Palavras-chaves: Teoria do Funcional da Densidade. Nanofios de InP. Oxidação.

ABSTRACT

Master Dissertation
Program of Pos Graduation on Physics
Federal University of Santa Maria

OXIDATION OF InP NANOWIRES: A FIRST PRINCIPLES STUDY

AUTHOR: MAILING BERWANGER

ADVISOR: PAULO CESAR PIQUINI

Santa Maria, December 17th 2012.

A study of InP nanowires with an oxide layer, as well as the initial steps of the oxidation process is pursued through first principles calculations and molecular dynamics simulations within the Density Functional Theory. An InP nanowire in the wurtzite phase in an environment containing a O₂ molecular gas is used to simulate the initial steps of the nanowire oxidation process. The molecular dynamics simulations reveal that the O₂ molecules dissociate preferentially in reactions with the P atoms and that they are incorporated into the nanowire, mainly at the superficial layers. The molecular dynamics simulation of the already oxidated InP nanowire reveals a pair distribution function very close to that of the pure nanowire, although there is a disarrangement of the local crystalline phase. The defects generated by the atoms lead to the closure of the energy gap, due mainly to the contribution coming from the In atoms bond to oxygen.

Key-words: Density Functional Theory. Indium Fosfide Nonowires. Oxidation.

Lista de Figuras

Figura 1.1: Nanotubos de Carbono (CNTs.) Fonte: Portal Divulgação Científica (Disponível em: http://hudsonzanin.blogspot.com.br/2010_07_01_archive.html . Acesso em: 17 out., 2012).....	15
Figura 1.2: Folha de Grafeno. Fonte: Portal Inovação Tecnológica (Disponível em: http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/meta.php?meta=Grafeno . Acesso em: 17 out., 2012).....	15
Figura 1.3 : Esquema experimental de funcionamento de uma pinça ótica. Fonte: Portal Inovação Tecnológica (Disponível em: http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=010160040623 . Acesso em: 17 out., 2012).....	16
Figura 1.4 : Sigla IBM feita com átomos. Fonte: Bala Mágica: o que acontece no Nano(bio)mundo (2008) (Disponível em: http://scienceblogs.com.br/balamagica/category/microscopia-eletronica . Acesso em: 15 out., 2012).....	16
Figura 1.5 : Nanofios. Fonte: Manutenção& Suprimentos (Disponível em: http://www.manutencaoesuprimentos.com.br/conteudo/6049-o-que-e-um-nanofio . Acesso em: 15 out., 2012).....	18
Figura 1.6 : Nanofios de InAs. Fonte: Portal Inovação Tecnológica (Disponível em: http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/meta.php?meta=Nanofio . Acesso em: 12 out., 2012.....	18
Figura 1.7 : Nanofios de InP. Fonte: Artigo - Synthesis and structure of InP nanowires and nanotubes (TANG, C. et al., 2003).....	18
Figura 1.8 : Configurações com seções transversais relaxadas de nanofios de silício nas orientações (<100>, <110>, <111>, <112>), ao longo do eixo z. As configurações de (a-d) correspondem a nanofios que apresentam hidrogênios (-H) ligados na sua superfície, e as configurações de (e-h) são correspondentes aos nanofios de silício com uma camada de óxido(BONDI et al., 2011).....	19
Figura 1.9: Oxidação de nanofio de InP.....	21
Figura 2.1: Representação esquemática das três contribuições para a função real.....	37
Figura 3.1: Seção reta do nanofio de InP estudado. O nanofio em estudo apresenta 150 átomos de In representados pelas esferas de coloração verde e 150 átomos de P representados pelas esferas de coloração azul.....	42
Figura 3.2: Estrutura de banda do nanofio de InP wurtzita.....	43

- Figura 3.3: Energia total versus o número de passos da dinâmica molecular. A configuração A apresenta o valor mais baixo de energia total, a configuração B representa um valor intermediário de energia total, a configuração C apresenta o máximo valor de energia total e a configuração D apresenta um ponto de quase-inflexão na curva de energia total.....44
- Figura 3.4: Seções retas do nanofio de InP para quatro configurações. A configuração A apresenta o valor mais baixo de energia total, a configuração B representa um valor intermediário de energia total, a configuração C apresenta o máximo valor de energia total e a configuração D apresenta um ponto de quase-inflexão na curva de energia total. Cada uma das configurações apresenta 150 átomos de In e 150 átomos de P. Os átomos de In estão sendo representados pelas esferas de coloração verde e os átomos de P pelas esferas de coloração azul.....45
- Figura 3.5: Representação da configuração inicial da célula unitária, que apresenta 150 átomos de In representados pelas esferas de coloração verde, 150 átomos de P representados pelas esferas de coloração azul e 44 átomos de O representados pelas esferas de coloração vermelha.....46
- Figura 3.6: Gráfico da energia total (eV) versus número de passos.....47
- Figura 3.7: Gráfico da função distribuição de pares $g(r)$ versus raio (Å). Esse gráfico mostra a evolução da distribuição radial de pares ao longo da dinâmica molecular. Neste, apresentam-se funções de distribuição radial correspondentes à algumas configurações. As linhas de coloração preta correspondem a função distribuição radial total do nanofio puro, enquanto as linhas vermelhas correspondem à distribuição do nanofio na presença do gás de O_2 . As linhas verdes e azuis correspondem aos átomos de In e P, respectivamente48
- Figura 3.8: Gráfico da função distribuição de pares $g(r)$ versus raio (Å). Essa figura apresenta a visão de como o perfil de oxigênio varia ao longo da dinâmica. A linha de coloração preta que apresenta um pico maior refere-se à situação inicial, antes de iniciar o processo de dinâmica molecular. Já a linha de cor preta que demonstra um alargamento corresponde ao passo 1165, o último passo analisado durante a dinâmica nesse processo de oxidação. As linhas de coloração vermelha apresentam os demais passos do intervalo.....49
- Figura 3.9: Gráfico de energia total (eV) versus o número de passos de simulação. Essa figura mostra simultaneamente a variação da energia total e o perfil de oxigênio ao longo da simulação. A linha de cor preta representa a variação de energia total durante o processo de oxidação do nanofio de InP. Os gráficos menores apresentam a distribuição

radial dos oxigênios referentes aos passos de dinâmica (configurações: 200, 400, 800 e 1000).....	50
Figura 3.10: Uma sequência de imagens correspondentes a diferentes etapas dinâmica molecular. As esferas azuis representam os átomos de P, as esferas verdes representam os átomos de In e as vermelhas representam os átomos de O. Durante a dinâmica foi selecionado um átomo de O, representando pela esfera de coloração amarela, e acompanhada a sua evolução dinâmica.....	51
Figura 3.11: Uma sequência de imagens correspondentes a diferentes etapas dinâmica molecular. As esferas azuis representam os átomos de P, as esferas verdes representam os átomos de In e as vermelhas representam os átomos de O. Durante a dinâmica foi selecionado um átomo de O, representando pela esfera de coloração amarela, e acompanhada a sua evolução dinâmica.....	52
Figura 3.12: Uma sequência de imagens correspondentes a diferentes etapas dinâmica molecular. As esferas azuis representam os átomos de P, as esferas verdes representam os átomos de In e as vermelhas representam os átomos de O. Durante a dinâmica foi selecionado um átomo de O, representando pela esfera de coloração amarela, e acompanhada a sua evolução dinâmica.....	53
Figura 3.13: Representação da seção reta de um nanofio de InP com átomos de oxigênios distribuímos aleatoriamente nas suas duas últimas camadas. Os átomos de In estão sendo representado pelas esferas de coloração verde, os átomos de P estão sendo representados pelas esferas de coloração azul e os átomos de O estão sendo representados pelas esferas de coloração vermelha.....	54
Figura 3.14: Gráfico referente à Energia Total (eV) versus o número de passos do processo de dinâmica molecular para um nanofio de InP com átomos de oxigênio distribuídos aleatoriamente em suas camadas mais externas.....	55
Figura 3.15: Correlação temporal $C(t)$ versus tempo de simulação das configurações geradas através do processo de dinâmica molecular.....	56
Figura 3.16: Gráfico da função distribuição de pares versus raio. As linhas em coloração amarela representam as funções distribuição radial das configurações tomadas a cada 100 passos do processo de dinâmica molecular a temperatura 300K, enquanto a linha vermelha corresponde à média destas configurações. A linha tracejada em coloração preta representa a distribuição radial referente nanofio a puro.....	57
Figura 3.17: Representação estrutural das dez configurações descorrelacionadas.....	58
Figura 3.18: Gráfico da DOS (unidades arbitrárias) versus $E - E_F$ (eV). As linhas em coloração vermelha representam a densidade de estados (DOS) das dez configurações descorrelacionadas selecionadas na dinâmica molecular, enquanto a linha em coloração	

preta representa a densidade de estados (DOS) referente ao nanofio puro de InP.....59

Figura 3.19: Densidade de estados projetada (PDOS) nos átomos In, P e O para cinco primeiros dos 10 defeitos topologicamente distintos no nanofio de InP oxidado. As linhas em azul correspondem aos átomos de P, as linhas em verde aos átomos In e as linhas em vermelho correspondem a PDOS dos átomos de O.....60

Figura 3.20: Densidade de estados projetada (PDOS) nos átomos In, P e O para cinco últimos dos 10 defeitos topologicamente distintos no nanofio de InP oxidado. As linhas em azul correspondem aos átomos de P, as linhas em verde aos átomos In e as linhas em vermelho correspondem a PDOS dos átomos de O.....61

Sumário

1 INTRODUÇÃO	14
1.1 Motivação.....	14
1.1.1 Nanociência e Nanotecnologia.....	14
1.1.2 Nanofios.....	17
1.1.3 Estudos experimentais e teóricos sobre o processo de oxidação de nanofios..	19
1.2 Objetivos	20
2 METODOLOGIA	22
2.1 Tratamento do problema de muitos elétrons	22
2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer.....	23
2.3 Teoria do Funcional da Densidade (<i>DFT</i>).....	25
2.3.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn.....	26
2.3.2 Equações de Kohn-Sham e os termos de troca e correlação.....	28
2.3.3 Aproximações para os termos de troca e correlação.....	31
2.3.3.1 Aproximação da Densidade Local (<i>LDA</i>).....	31
2.3.3.2 Aproximação do Gradiente Generalizado (<i>GGA</i>).....	32
2.3.4 Método PAW.....	33
2.4 Dinâmica Molecular.....	37
2.4.1 Função correlação temporal.....	39
3 RESULTADOS	41
3.1 Nanofio de InP.....	41
3.2 Etapas iniciais do processo de oxidação do nanofio de InP.....	45
3.3 Nanofios de InP oxidados.....	54
4 CONCLUSÕES	63
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65

INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

1.1.1 Nanociência e Nanotecnologia

A Nanociência (FEYNMAN, 1959) é o estudo de sistemas com ao menos uma de suas dimensões espaciais na escala nanométrica (10^{-9} m), enquanto a nanotecnologia (MELO; PIMENTA, 2004; TANIGUCHI, 1974; DREXLER, 1986) faz uso das propriedades particulares destes sistemas em aplicações que utilizam estes materiais. A teoria básica capaz de descrever as propriedades físicas e químicas de materiais nanométricos é a Mecânica Quântica (DURÁN; MATTOSO; MORAIS, 2006). Materiais nanométricos podem ser classificados de acordo com o número de suas dimensões que se apresentam em escala nanométrica. Materiais como o grafeno, filmes finos e super-redes têm somente uma de suas dimensões nanométricas. Nanofios e nanotubos têm duas de suas dimensões reduzidas à escala nanométrica. Nanopartículas e pontos quânticos têm todas suas três dimensões reduzidas a nanômetros. Um grande impulso à pesquisa de nanomateriais deu-se com a descoberta dos nanotubos de carbono (IIJIMA, 1991), Figura 1.1. Os nanotubos de carbono ainda hoje são estudados para diversas aplicações e, mais do que isso, tomam parte em vários produtos comerciais devido às suas propriedades superiores. Nanotubos de diversos materiais já foram obtidos e estudados. Mais recentemente, a descoberta do grafeno (NOVOSELOV et al., 2004), ver Figura 1.2, que se constitui de uma camada hexagonal de átomos de carbono, rendeu o prêmio Nobel a seus descobridores; suas propriedades únicas tornam este um dos materiais que mais desperta interesse científico e tecnológico atualmente, com possibilidades de aplicações tecnológicas em diversas áreas.

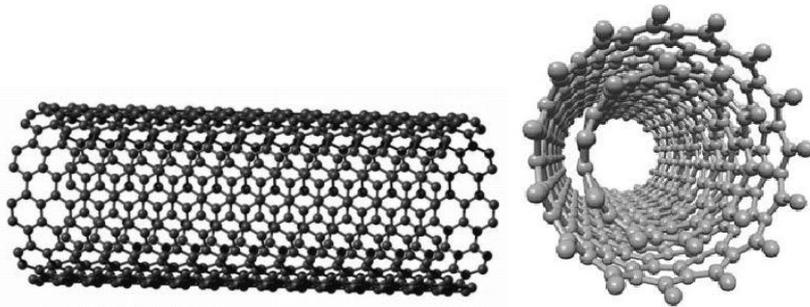


Figura 1.1: Nanotubos de carbono (CNTs).
Fonte: Portal Divulgação Científica.

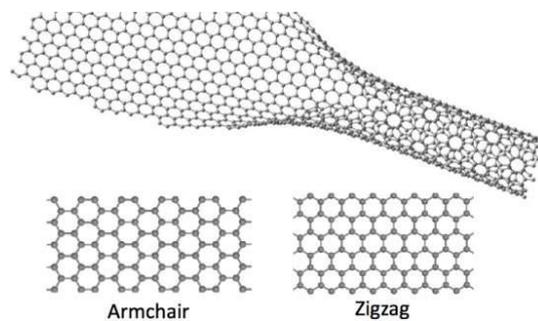


Figura 1.2: Folha de grafeno.
Fonte: Portal Inovação Tecnológica.

O avanço experimental das últimas décadas foi o grande responsável pelo surgimento do estudo de materiais nanométricos, pois permitiu a manipulação e o controle de materiais em escalas quase atômicas. Várias técnicas experimentais permitem analisar e manipular materiais. Segundo Toma (apud Conselho em revista, 2008, p.14) é possível trabalhar experimentalmente na escala atômica,

Os equipamentos modernos de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão permitem visualizar os átomos, bem como as estruturas e os defeitos de objetos com altíssima resolução. Seu custo oscila na faixa de alguns milhões de dólares, sendo inacessível para a maioria das empresas nacionais. Existem outras técnicas poderosas, como a microscopia de varredura e sonda, que pode operar em várias modalidades, por meio de força atômica ou de tunelamento eletrônico, gerando topografias com resolução atômica ou traçando desenhos ou litografias de dimensões nanométricas. A isso, somam-se as pinças ópticas, os equipamentos de espalhamento de luz, microscopia Raman confocal, ressonância plasmônica de superfície, etc.

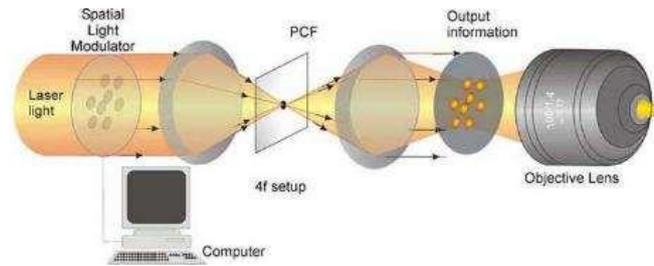


Figura 1.3: Esquema experimental de funcionamento de uma pinça ótica.
Fonte: Portal Inovação Tecnológica.

Na Figura 1.3 mostra, por exemplo, o esquema de funcionamento de uma pinça ótica, um dos equipamentos responsáveis pela manipulação de átomos em estruturas, enquanto a Figura 1.4 mostra uma imagem obtida através da manipulação atômica via microscopia eletrônica de varredura.

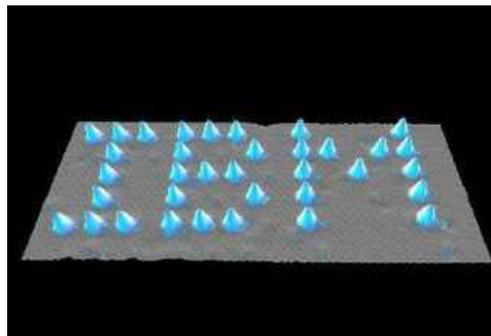


Figura 1.4: Sigla IBM feita com átomos.

Fonte: Bala Mágica: o que acontece no Nano(bio)mundo (2008).

Todo esse interesse e atividade em torno dos nanomateriais ocorre porque as propriedades dos materiais se alteram à medida que suas dimensões são reduzidas. Materiais em escala micrométrica apresentam propriedades bastante similares às daquelas de materiais macroscópicos. Entretanto, se suas dimensões são reduzidas e atingem dimensões de centenas de nanômetros, efeitos de confinamento quântico e de superfície passam a tomar lugar e a alterar as propriedades dos materiais. A complexidade envolvida na predição das propriedades de sistemas nanométricos, a variedade de possibilidades estruturais destes nanomateriais e os inúmeros tamanhos (números de átomos) que estes sistemas podem exibir, torna o estudo dos nanomateriais uma fonte quase inesgotável para aplicações específicas.

1.1.2 Nanofios

Os nanofios, em particular, são materiais quase unidimensionais, que podem ser obtidos a partir de elementos cujas fases cristalinas apresentam comportamento metálico, semicondutor, isolante ou mesmo supercondutor. São materiais que, por sua geometria, prestam-se naturalmente a aplicações que envolvam transporte elétrico ou térmico direcional. Nanofios cujas composições variam ao longo do eixo de crescimento podem formar super-redes ou múltiplos poços quânticos. Há aqueles ainda cuja composição varia em função da distância radial e que formam estruturas conhecidas como core-shell, ou múltiplos core-shell.

Estas nanoestruturas quase unidimensionais (1D) tornam-se cada vez mais objeto de interesse de pesquisadores, devido a suas propriedades tecnologicamente significativas permitirem aplicações em áreas como eletrônica, fotônica e biotecnologia. Em particular, as novas propriedades eletrônicas e ópticas de nanofios semicondutores (YANG; YAN; FARDY, 2010) os colocam entre os mais promissores nano-objetos. Nessas nanoestruturas, os defeitos estruturais no cristal são responsáveis por diferentes fenômenos. Em nanofios existe uma dependência entre os níveis energéticos e o diâmetro, isso possibilita a fabricação de LED's (Light Emetting Diodes) (CHEN et al., 2010; PARK et al., 2008) que emitem em diversos comprimentos de onda. A emissão de luz LASER foi observada em nanofios de, por exemplo, óxido de zinco (HUANG, 2001). Dispositivos eletrônicos baseados em nanofios (ANDZANE et al., 2009; FENG et al., 2010) podem também ser utilizados na fabricação de células solares (CHEN et al., 2010; PLANK et al., 2009) devido à alta eficiência ótica.

Em particular, nanofio de fosfeto de índio (InPNW's) mostra-se muito promissor para aplicações em nanofotônica (DUAN et al., 2001. TAKAHASHI et al.; 2010), uma vez que apresenta gap de energia direto e sua fase cristalina macroscópica apresenta propriedades óticas interessantes. Os estudos de nanofios (Figura 1.5; Figura 1.6) encontram-se relacionados principalmente aos processos de sintetização (KROGSTRUP et al., 2010; YANG et al., 2002), buscando um maior controle sobre as propriedades estruturais desses nanomateriais.

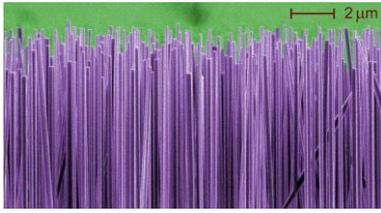


Figura 1.5: Nanofios.
Fonte: Manutenção & Suprimentos.

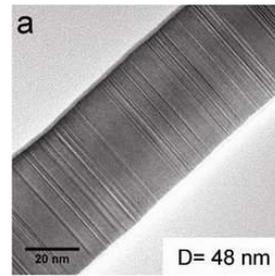


Figura 1.6: Nanofio de InAs.
Fonte: Portal Inovação Tecnológica.

Santos (2011), realizou um estudo teórico, em sua tese intitulada *Estudo de Primeiros Princípios em Nanofios de Arseneto de Índio e Fosfeto de Índio*, baseado na teoria do funcional da densidade em nanofios de InP. A pesquisadora analisou a variação das propriedades mecânicas, estruturais e eletrônicas destes nanofios e verificou o potencial de aplicação desses materiais, por exemplo, para a produção de dispositivos eletrônicos.

Gadret (2009), analisou as propriedades ópticas de nanofios de InP através do método VLS (Vapor-Liquid-Solid) no sistema CBE (Chemical Beam Epitaxy), que utiliza a técnica de micro-fotoluminescência.

Nanofios de fosfeto de índio (InP) (Figura 1.7) apresentam propriedades elétricas que podem ser controladas por dopagem seletiva (TANG, C. et al., 2003). Foi verificado, através de cálculo de transporte, que esses nanofios podem ser sintetizados como os pesquisadores previam (TANG, C. et al., 2003). A caracterização foi realizada através de medições individuais de transporte nos nanofios. Para a caracterização optoeletrônica foi utilizado um micro instrumento de luminescência. Nesse trabalho experimental, pode-se verificar que nanofios de InP apresentam propriedades interessantes para a optoeletrônica, pois possuem um grande potencial na emissão de luz e podem ser os menores diodos emissores de luz.



Figura 1.7: Nanofios de InP.

Fonte: Artigo - Synthesis and structure of InP nanowires and nanotubes (TANG, C. et al., 2003).

Uma das propriedades mais importantes dos nanofios é o fato de apresentarem uma grande razão superfície-volume, isto caracteriza a sua sensibilidade em relação às alterações de estados de superfície. Os nanofios e demais estruturas crescidos na atmosfera ambiente encontram-se em contato direto com os gases atmosféricos, em especial com moléculas de oxigênio. Por isso existe um grande interesse em relação as possíveis contribuições e efeitos desse gás sobre as propriedades de nanofios, ou seja, as superfícies dos nanofios podem ser oxidadas, e conseqüentemente suas propriedades alteradas.

1.1.3 Estudos Experimentais e teóricos sobre o processo de oxidação de nanofios

BONDI et al. (2011), realizaram um estudo de primeiros princípios das propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas de nanofios de Silício revestidos por uma camada óxida, afim de explorar as propriedades tecnologicamente promissoras dessas nanoestruturas. Os pesquisadores realizaram uma investigação de espectros, função dielétrica, óptica e estrutura eletrônica de diversas orientações de nanofios de Silício (SiNWs)(orientações: $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$, $\langle 112 \rangle$) e, passivação¹ com a superfície usando vários grupos de funcionais (-H, -OH, -F). Os nanofios que apresentavam hidrogênios(-H) em sua superfície foram denominados nanofios de referência e utilizados para a realização de uma comparação com os nanofios que tinham óxido de silício amorfo² (a-SiO_x) em sua superfície.

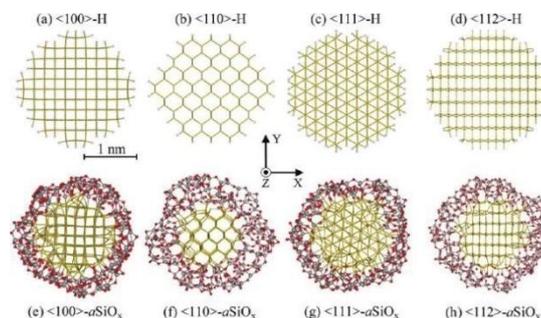


Figura 1.8: Configurações com seções transversais relaxadas de nanofios de silício nas orientações ($\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$, $\langle 112 \rangle$), ao longo do eixo z. As configurações de (a-d) correspondem a nanofios que apresentam hidrogênios (-H) ligados na sua superfície, e as configurações de (e-h) são correspondentes aos nanofios de silício com uma camada de óxido (BONDI et al., 2011).

¹ Responsável pela saturação das ligações pendentes no fio.

² O material amorfo apresenta uma estrutura sem ordenação espacial a longa distância (em termos atômicos).

No estudo de Sambasivam et al. (SABASIVAM et. al, 2012) foi desenvolvido um método simples para sintetizar nanofios com diâmetro de 15-40nm de Mn_3O_4 . Os pesquisadores confirmaram a oxidação destes nanofios através de uma análise química.

Xu et al. relataram o crescimento de nanofios de CuO a partir de cobre oxidado. Segundo os autores (XU, WOO. SHI, 2004) o comportamento de crescimento de nanofios de Cu, a temperaturas de 300 a 800°C, ocorre também devido a espessura da camada óxida no metal.

Segundo Schmidt (2006), nanofios semicondutores possuem um grande potencial para aplicações tecnológicas em dispositivos optoeletrônicos e em circuitos fotônicos. Este autor, usando cálculos de primeiros princípios, investigou o mecanismo de passivação da superfície de nanofios de InP. Partindo de nanofios de InP, estudou-se a passivação da superfície com átomos de hidrogênio. Como oxidação é um processo natural nestas nanoestruturas, foram ainda investigadas as propriedades energéticas, estruturais e eletrônicas da adsorção de oxigênio na superfície de nanofios de InP. Os resultados dessa pesquisa mostram que, enquanto os hidrogênios mantêm o gap limpo, os oxigênios introduzem níveis de energia dentro do gap, que podem ser responsáveis pela baixo rendimento quântico de luminescência observado para estes materiais.

1.2 Objetivos

Neste trabalho, será realizada uma investigação teórica do processo de oxidação de nanofios de InP. O Fosfeto de Índio é um material com propriedades óticas conhecidas, tanto em fase macroscópica quanto em estruturas nanométricas. Entretanto, pouco se sabe sobre a influência da camada óxida que se forma espontaneamente sobre as paredes de nanofios de InP em suas propriedades eletrônicas e óticas. Serão realizados cálculos de primeiros princípios, como implementados no código computacional VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) (G. KRESSE, J. FURTHMÜLLER, 1996), o qual resolve as equações de Kohn-Sham, dentro da Teoria do Funcional da Densidade (*DFT*). Primeiramente, analisar-se-á o processo de oxidação, simulando a interação de nanofios de fosfeto de índio (InP) em fase hexagonal tipo wurtzita (*WZ*) com um ambiente gasoso O_2 a 300K (Figura 1.9). Em seguida, realizar-se-ão as simulações de dinâmica a uma temperatura de 300K, a partir de nanofios de InP oxidados, ou seja, com uma distribuição

aleatória de átomos de oxigênio em suas camadas mais externas. O objetivo desse estudo é analisar inicialmente os passos iniciais do processo de oxidação do nanofio e posteriormente a influência da camada óxida nas propriedades estruturais e eletrônicas dos nanofios de InP, ou seja, verificar os fenômenos que surgem nos materiais após o processo de oxidação (situação real).

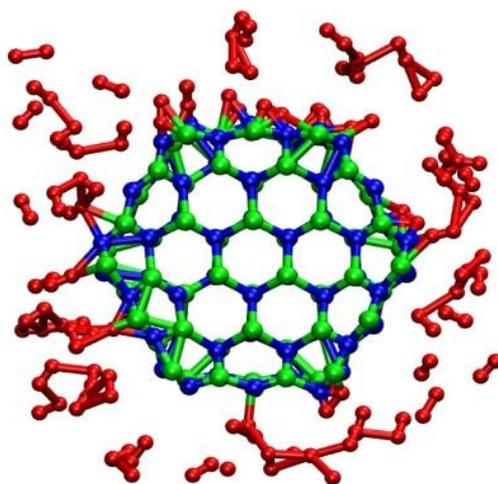


Figura 1.9: Oxidação de nanofio de InP.

No próximo capítulo será apresentada a metodologia utilizada para a realização desse estudo. Os resultados serão abordados no capítulo 3 e, as conclusões serão apresentadas no capítulo 4.

Capítulo 2

METODOLOGIA

2.1 Tratamento do problema de muitos elétrons

Como será visto a posteriori, é extremamente difícil trabalhar com um sistema de muitos elétrons interagentes. Esta tarefa torna-se possível devido à existência de abordagens que utilizam várias formas de aproximação para o problema completo, isto é, em toda sua complexidade.

Em nosso trabalho o problema de muitos corpos a ser solucionado é descrito pela equação de Schrödinger independente do tempo

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2.1)$$

onde \hat{H} representa o operador Hamiltoniano do sistema microscópico, E representa a energia total e ψ é a função de onda do sistema.

O Hamiltoniano de muitos corpos do sistema interagente de n elétrons e b núcleos da equação (2.1) pode ser escrito da seguinte forma (em unidades atômicas):

$$\hat{H} = -\sum_{I=1}^b \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{I=1}^b \sum_{J \neq I}^b \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{I=1}^b \sum_{i=1}^n \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} \quad (2.2)$$

onde:

$\vec{r}_i, \vec{r}_j; Z_i; m$: representação das coordenadas e massa dos elétrons;

$\vec{R}_I; Z_I; M_I$: representação das coordenadas e massa dos núcleos.

$\hat{T} = -\sum_{I=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2$: representa o operador de energia cinética dos elétrons;

$\hat{V}_{nb} = -\sum_{I=1}^b \sum_{i=1}^n \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|}$: representa o operador de atração elétron-núcleo;

$\hat{V}_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$: representa o operador energia de repulsão entre os elétrons;

$\hat{T}_b = -\sum_{I=1}^b \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2$: representa o operador energia cinética dos núcleos;

$\hat{V}_{bb} = \frac{1}{2} \sum_{I=1}^b \sum_{J \neq I}^b \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}$: representa a energia de repulsão entre os núcleos;

Como foi mencionado anteriormente, encontrar uma solução para a equação de Schrödinger para um sistema que apresenta um número grande de partículas é tarefa das mais difíceis, isso porque o Hamiltoniano da equação de Schrödinger envolve termos que acoplam os movimentos dos elétrons entre sí, dos núcleos entre sí, e de elétrons e núcleos uns com os outros. É necessário então que se recorra à aproximações. A primeira aproximação, que permite desacoplar os movimentos eletrônicos dos nucleares, é conhecida como a aproximação de Born-Oppenheimer, ou aproximação adiabática.

2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

O movimento dos núcleos é lento em comparação ao eletrônico, devido a diferença entre suas massas (sendo M_I a massa do núcleo e m a massa do elétron, tem-se a seguinte relação para o caso do próton/elétron: $M_I/m=1836,1$). A aproximação de Born-Oppenheimer (BORN; OPPENHEIMER, 1927; BORN; HUANG, 1954), que é uma aproximação adiabática, leva a uma análise separada destes movimentos. O movimento eletrônico se processa num campo de núcleos fixos. Nesse tratamento, o operador energia cinética dos núcleos é desprezado e a interação coulombiana núcleo-núcleo torna-se constante. A energia do estado fundamental eletrônico passa a ser então definida para cada configuração nuclear distinta. Uma vez resolvido o problema eletrônico e determinada a energia do estado fundamental eletrônico, esta fará o papel de um potencial externo médio agindo sobre os núcleos.

A aproximação de Born-Oppenheimer inicia supondo que a função de onda do sistema pode ser escrita como um produto de uma função das coordenadas nucleares $\phi(\vec{R})$ por uma função das coordenadas eletrônicas $\psi(\vec{r}, \vec{R})$:

$$\Phi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi(\vec{r}; \vec{R}) \phi(\vec{R}) \quad (2.3)$$

onde a dependência da função de onda eletrônica $\Psi(\vec{r}; \vec{R})$ nas coordenadas nucleares é somente paramétrica.

Substituindo a função produto (2.3) na expressão da equação de Schrödinger (2.1), temos que:

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R})\Phi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Phi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.4)$$

$$\longrightarrow H_{ele}\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E_{ele}\psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.5)$$

$$H_{nucl}\phi(\vec{R}) = E\phi(\vec{R}) \quad (2.6)$$

Onde $H_{ele} = T_e + V_{nb} + V_{ee}$ (2.7) e $H_{nucl} = T_b + E_{ele}(\vec{R})$ (2.8), em que $E_{ele}(\vec{r})$ é a energia total eletrônica obtida resolvendo-se a equação (2.5), a qual depende da configuração nuclear assumida pelo sistema.

A energia eletrônica fará então o papel de um potencial efetivo agindo sobre os núcleos e dependerá parametricamente da configuração nuclear.

Assim, dada uma configuração nuclear, resolve-se a equação eletrônica e determina-se $E_{ele}(\vec{R})$. Esta energia é usada como um potencial eletrônico na equação nuclear que é resolvida. Determinam-se as forças que agem sobre os núcleos, movimentam-se os núcleos (em geral de acordo com as leis de Newton do movimento) e obtêm-se uma nova configuração nuclear. A equação eletrônica é então resolvida para esta nova configuração nuclear e o processo se repete. Para cálculos em que se pretende determinar a configuração de mínima energia (a 0K) o processo pára quando a força sobre os átomos é menor que um certo critério previamente estabelecido. Para sistemas a temperatura finita o sistema evolui por um número mínimo de passos determinado e, então, médias estatísticas sobre quantidade dinâmica do sistema podem ser obtidas.

Nesse procedimento, supõe-se que saibamos resolver a equação eletrônica. Entretanto, esta equação ainda requer aproximações, pois a interação elétron-elétron acopla os movimentos eletrônicos, o que torna esse um problema de muitos corpos, com solução exata desconhecida.

Para a resolução do problema eletrônico duas metodologias são mais amplamente empregadas: o método de Hartree Fock (*HF*) e a Teoria do Funcional da Densidade (*DFT*).

No método Hartree-Fock (*HF*) escreve-se a função de onda eletrônica de N partículas como um produto antissimétrico de funções de onda de uma partícula, nomeadas como orbitais moleculares (*OM*), desde que o princípio da exclusão de Pauli seja satisfeito. Para descrever a função de onda de N partículas utiliza-se o determinante de Slater (1930). Na teoria de Hartree-Fock, os efeitos de troca (decorrentes da indistinguibilidade dos

elétrons) são obtidos de maneira exata enquanto que os de correlação eletrônica são ignorados.

Nesse estudo, entretanto trabalharemos com a Teoria do Funcional da Densidade (*DFT*), desenvolvida posteriormente ao método Hartree-Fock. Nessa teoria ao invés da função de onda, a densidade eletrônica passa a ser a variável fundamental, em termos da qual um funcional de energia do sistema pode ser escrito.

2.3 Teoria do Funcional da Densidade (*DFT*)

De acordo com Hohenberg e Kohn (1964) a energia total de um sistema eletrônico pode ser escrita como um funcional único da densidade eletrônica. Conforme Kohanoff e Gidopoulos (2003), Thomas desenvolveu um método para solucionar problema eletrônico em termos da densidade eletrônica (ρ). O método de Thomas-Fermi-Dirac (1928) propõem escrever a energia total como um funcional da seguinte forma geral:

$$E^{DFT} = E^{TF}[\rho] + E_x^D[\rho] \quad (2.9)$$

Hohenberg e Kohn (1964), seguindo as ideias de Thomas e Fermi foram capazes de colocar a teoria do funcional da densidade numa sólida base matemática através de dois teoremas.

Ainda, segundo Hohenberg Kohn, este funcional apresenta seu mínimo valor quando a densidade eletrônica é aquela de seu verdadeiro funcional. Estas ideias, formalizadas em dois teoremas apresentados a seguir, tiveram origem nos trabalhos independentes de Thomas (1926) e Fermi (1928), os quais propuseram escrever a energia total de um sistema eletrônico como um funcional da densidade eletrônica, o qual pode ser escrito como:

$$E[\rho] = C_k \int \rho(\vec{r})^{5/3} d^3\vec{r} + \int \rho(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d^3\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' - C_x \int \rho(\vec{r})^{4/3} d\vec{r} + E_c[\rho] \quad (2.10)$$

$$\text{onde } C_k = \frac{3(3\pi^2)^{2/3}}{10} \text{ e } C_x = \frac{3(3/\pi)^{1/3}}{4} .$$

O primeiro e o quarto termos da equação (2.10) correspondem as energias cinética e a energia de troca de um gás de elétrons homogêneo, respectivamente. Para o termo de correlação, $E_c[\rho]$, pode ser usada a aproximação local de densidade de Wigner (1932) para um gás de elétrons homogêneo

$$E_c[\rho] = -0,056 \int \frac{\rho(\vec{r})^{4/3}}{0,079 + \rho(\vec{r})^{1/3}} d\vec{r} \quad (2.11)$$

Os segundo e terceiro termos da expressão (2.10) correspondem às contribuições de energia de um potencial externo ao sistema de elétrons (os campos de atração nuclear, por exemplo) e da interação eletrostática clássica, respectivamente.

Essa expressão para o funcional da energia eletrônica é o que se pode chamar de uma aproximação local da densidade, pois as diferentes contribuições são todas calculadas tornando-se exclusivamente os valores da densidade no ponto \vec{r} .

A contribuição para o termo de troca foi introduzida por P.A.M. Dirac (1928), posteriormente à formulação de Thomas e Fermi.

O uso prático da teoria de Thomas-Fermi mostrou-se inadequado, pois essa teoria falha ao descrever a estrutura de camadas eletrônicas atômica, entre outros problemas (KOHANOF; GIDOPOULOS, 2006).

2.3.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Teorema 1: O potencial externo ($V_{ext}(\vec{r})$) é encontrado de maneira unívoca através da densidade eletrônica ($\rho(\vec{r})$) de um sistema eletrônico, a menos de uma constante aditiva.

Comprova-se esse teorema considerando a existência de dois potenciais diferentes, $V_1(\vec{r})$ e $V_2(\vec{r})$, remetendo o sistema à mesma densidade $\rho_o(\vec{r})$. Os hamiltonianos e as funções de onda são do estado fundamental correspondentes aos diferentes potenciais (\hat{H} e \hat{H}' ; ψ e ψ'), respectivamente. Assim, tem-se que: $E = \langle \psi | H | \psi \rangle$ e $E' = \langle \psi' | H' | \psi' \rangle$. Dados que os sistemas representados por ψ e ψ' são distintos, tem-se:

$$E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle \quad (2.12)$$

$$\longrightarrow E = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \psi' \rangle \quad (2.13)$$

Da mesma maneira

$E' = \langle \psi' | H' | \psi' \rangle < \langle \psi | H' | \psi \rangle$ (2.14), que, segundo o raciocínio anterior leva a

$$E < E' + \int [V_1(\vec{r}) - V_2(\vec{r})] \rho_o(\vec{r}) d^3r \quad (2.15)$$

$$E' < E + \int [V_2(\vec{r}) - V_1(\vec{r})] \rho_o(\vec{r}) d^3r \quad (2.16)$$

A soma das equações acima resulta em:

$$E + E' < E' + E \quad (2.17)$$

A relação (2.17) apresenta uma contradição, já que as quantidades são iguais. Assim, o potencial é um funcional único da densidade eletrônica ρ_o .

Teorema 2: O funcional de energia $E = E[\rho_o]$ é o mínimo para a correta densidade $\rho_o(\vec{r})$ do estado fundamental.

$$E[\rho_o] < E[\rho] \quad (2.18)$$

Prova:

A energia pode ser escrita como um funcional da densidade eletrônica:

$$E[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (2.19)$$

onde

$T[\rho]$: representa a energia cinética do sistema;

$U[\rho]$: representa o termo de interação entre elétrons;

$V_{ext}[\rho]$: representa a energia devido ao potencial externo gerado pelos núcleos.

De acordo com o primeiro teorema, o potencial é um funcional único da densidade. Dessa forma, a função de onda que descreve o sistema eletrônico sujeito a ação deste potencial será também um funcional da densidade,

$$\psi = \psi[\rho_o] \quad (2.20)$$

Assim, temos

$$E[\rho] = \langle \psi[\rho_o] | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi[\rho_o] \rangle \quad (2.21)$$

A equação (2.21) pode ser escrita da seguinte forma:

$$E[\rho] = \langle \psi[\rho_o] | \hat{T} + \hat{U} | \psi[\rho_o] \rangle + \langle \psi[\rho_o] | \hat{V} | \psi[\rho_o] \rangle \quad (2.22), e$$

$$E[\rho] = F[\rho] + \langle \psi[\rho_0] | \hat{V} | \psi[\rho_0] \rangle \quad (2.23)$$

onde

$F[\rho]$ representa um funcional universal, ou seja, $F[\rho]$ tem a mesma forma funcional para qualquer sistema eletrônico, independentemente do potencial externo aplicado ao sistema.

$$F[\rho] = T[\rho] + U[\rho] \quad (2.24)$$

O termo $\langle \psi[\rho_0] | \hat{V} | \psi[\rho_0] \rangle$ depende do sistema em questão.

Agora, para o estado fundamental tem-se:

$$E[\rho_0] = F[\rho_0] + \langle \psi[\rho_0] | \hat{V} | \psi[\rho_0] \rangle \quad (2.25), \text{ onde}$$

$\psi[\rho_0]$ representa a função de onda do estado fundamental.

Para um dado potencial externo $V[r]$ tem-se:

$$E[\psi[\rho_0]] < E[\psi[\rho]] \quad (2.26)$$

$$\langle \psi[\rho_0] | \hat{T} + \hat{U} | \psi[\rho_0] \rangle + \langle \psi[\rho_0] | \hat{V} | \psi[\rho_0] \rangle < \langle \psi[\rho] | \hat{T} + \hat{U} | \psi[\rho] \rangle + \langle \psi[\rho] | \hat{V} | \psi[\rho] \rangle \quad (2.27)$$

$$F[\rho_0] + \langle \psi[\rho_0] | \hat{V} | \psi[\rho_0] \rangle < F[\rho] + \langle \psi[\rho] | \hat{V} | \psi[\rho] \rangle \quad (2.28)$$

$$E[\rho_0] < E[\rho] \quad (2.29)$$

A relação (2.29) comprova que o funcional da energia $E[\rho_0]$ tem que ser o valor mínimo para a correta densidade eletrônica do estado fundamental (ρ_0).

2.3.2 Equações de Kohn- Sham e os termos de troca e correlação

As equações de Kohn-Sham (KOHN & SHAM, 1965) possibilitam a determinação da densidade do estado fundamental. A proposta de Kohn-Sham (1965) consiste em resolver um problema auxiliar de um sistema de elétrons independentes cuja densidade do estado fundamental é idêntica a do sistema de elétrons interagentes real.

Primeiramente, separa-se a parte coulombiana clássica do funcional universal $F[\rho]$:

$$F[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + G[\rho] \quad (2.30)$$

Assim,

$$E[\rho] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + G[\rho] \quad (2.31)$$

O funcional que aparece na equação acima $G[\rho]$ é dado por:

$$G[\rho] = T_o[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.32)$$

onde

$T_o[\rho]$ representa a energia cinética de um sistema de partículas não interagentes e $E_{xc}[\rho]$ representa a energia de troca e correlação de um sistema interagente com densidade $\rho(\vec{r})$. $T_o[\rho]$ está relacionado à energia cinética do sistema interagente $T[\rho]$, por $T[\rho] = T_o[\rho] + T_c[\rho]$ (2.33) onde $T_c[\rho]$ é a energia de correlação dinâmica do sistema interagente. Esta contribuição cinética para a correlação é incluída em $E_{xc}[\rho]$.

Fazendo:

$$V[\rho] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r \quad (2.34),$$

e

$$U_H[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' \quad (2.35)$$

Temos que o funcional de energia de Kohn-Sham será dados por:

$$E_{KS}[\rho] = T_o[\rho] + U_H[\rho] + v_{ext}[\rho] + v_{xc}[\rho] \quad (2.36),$$

Minimizando-se o funcional de energia em relação à densidade eletrônica, sujeito ao vínculo de que o número de partículas seja constante,

$$\frac{\delta}{\delta\rho(r)} (E_{KS}[\rho] - \mu \int \rho(r) dr) = 0 \quad (2.37),$$

onde μ é um multiplicador de Lagrange (que faz o papel do potencial químico do

sistema), tem-se:

$$\delta\rho(\vec{r}) \left[\frac{\delta T_o[\rho]}{\delta\rho(\vec{r})} + v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho(\vec{r})} - \mu \right] d\vec{r} = 0 \quad (2.38)$$

Isso define o potencial químico μ do sistema como:

$$\mu = v(\vec{r}) + \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta}{\delta\rho(\vec{r}')} [T_o[\rho] + E_{xc}[\rho]] \quad (2.39)$$

e o potencial efetivo de Kohn-Sham como:

$$v_{KS}[\rho] = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta}{\delta\rho(\vec{r})} E_{xc}[\rho] \quad (2.40)$$

Resolver o problema posto em (2.40) é equivalente a solucionar a equação de uma partícula dada por

$$\left[-\frac{\nabla_i^2}{2} + v_{KS}[\rho] \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.41)$$

$$\text{com} \quad \rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{occ} \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) \quad (2.42)$$

onde a soma é sobre os orbitais $\psi_i(\vec{r})$ ocupados. As funções $\psi_i(\vec{r})$ e os mínimos ε_i são chamados de orbitais e autovalores de Kohn-Sham, respectivamente.

As equações (2.41) e (2.42) são conhecidas como as equações de Kohn-Sham. Estas equações são do tipo equações de Schorödinger que devem ser resolvidas de maneira auto consistente. Inicia-se definindo uma densidade eletrônica (a partir de uma superposição de densidades atômicas, por exemplo), em termos da qual define-se o potencial efetivo de Kohn-Sham, $v_{KS}[\rho]$, resolve-se a equação (2.41) e determina-se os orbitais de Kohn-Sham, $\psi_i(\vec{r})$. Encontra-se então a nova densidade eletrônica do sistema a partir da equação (2.42) e compara-se com a densidade anterior. Se a diferença for maior que um dado critério estabelecido, define-se um novo $v_{KS}[\rho]$ e o processo continua. Caso o critério seja satisfeito, o processo é terminado e a solução é dada pelo último $\rho(\vec{r})$ encontrado.

Deve-se notar aqui que a densidade encontrada resolve o integrando da equação (2.41), que não corresponde exatamente à expressão da energia total de Kohn-Sham.

Desse modo, não se pode escrever a energia total somente como a soma dos autovalores ocupados. A expressão correta para a energia total de Kohn-Sham pode ser

escrita como:

$$E_{KS}[\rho] = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho] - \int v_{xc}(\vec{r}; \rho)\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.43)$$

2.3.3 Aproximações para os termos de troca e correlação

Não se conhece a forma exata do termo de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$, por isso torna-se necessário utilizar aproximações para este funcional. As duas aproximações mais empregadas são do tipo:

- *LDA* (Local Density Approximation): Aproximação da Densidade Local;
- *GGA* (Generalized Gradient Approximation): Aproximação do Gradiente Generalizado.

2.3.3.1 Aproximação da Densidade Local (*LDA*)

A *LDA* é uma boa aproximação exata para sistemas com densidade eletrônica uniforme, pois é esperado que esta descreva adequadamente sistemas onde a densidade eletrônica varie suavemente. A aproximação da densidade local (*LDA*) é capaz de descrever as propriedades do estado fundamental de diversos sistemas sólidos, especialmente sistemas metálicos.

Esta aproximação foi proposta por Kohn-Sham (1965). A *LDA*, assume que a densidade de energia de troca e correlação $\varepsilon_{xc}(\vec{r})$, em um dado ponto \vec{r} , é igual a densidade de energia de troca e correlação por elétron em um gás de elétrons homogêneo com o mesmo valor de densidade eletrônica no ponto \vec{r} . Sendo que a densidade desses gases é a mesma no ponto \vec{r} .

Desta forma, pode-se escrever a seguinte relação:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (2.44)$$

Sendo:

$$\varepsilon_{xc}(r) = \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\vec{r})] \quad (2.45)$$

o termo de troca e correlação pode ser separado da seguinte forma:

$$E_{xc}[\rho] \cong E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) [\varepsilon_x(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_c(\rho(\vec{r}))] d^3\vec{r} \quad (2.46)$$

O termo de troca ε_x , quando trata-se de um gás de elétrons homogêneo, pode ser calculado através da resolução das equações de Hartree-Fock. Logo,

$$\varepsilon_x(\rho(\vec{r})) = -\frac{3}{4} e^2 \left(\frac{3}{\Pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho(\vec{r})^{\frac{4}{3}} \quad (2.47)$$

Porém, o termo de correlação ε_c não pode ser determinado de forma exata, nem mesmo através desse método. Ceperley e Alder (1980) utilizaram o método de Monte Carlo Quântico para estudar um gás de elétrons homogêneo, encontraram ε_c com precisão para algumas densidades. Esses resultados possibilitaram a construção de parametrizações para a energia de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$ utilizando interpolações. As parametrizações mais usadas são: de Perdew e Zunger (1981) e Vosko, Wilk e Nusair (1980).

2.3.3.2 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

Para a realização do presente trabalho será utilizada a aproximação do gradiente generalizado (GGA). Na GGA o potencial de troca e correlação é descrito em termos de um funcional que depende da densidade local, mas também de seu gradiente no ponto.

O funcional da energia de troca-correlação, em GGA, pode ser escrito como:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] F_x[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}), \nabla^2\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (2.48)$$

Existe um fator de intensificação $F_x(\rho, \zeta, s)$ que depende da densidade local, a densidade de magnetização ζ (no caso de spin-dependente), e do gradiente de densidade adimensional $s = \vec{\nabla}\rho(\vec{r}) / (2k_F\rho)$. Tem-se a seguinte expressão:

$$F_x(s) = 1 + k - \frac{k}{1 + \mu s^2 / k} \quad (2.49)$$

onde $\mu = \beta(\pi^2/3) = 0.21951$ e $\beta = 0.066725$ está relacionado com a expansão de segunda ordem do gradiente (PERDEW; WANG, 1992). Esta forma (i) satisfaz a condição de escala uniforme, (ii) recupera o limite de gás uniforme de elétrons correta porque $F_x(0) = 1$. A energia de correlação é escrita de uma forma semelhante a uma anterior

proposta o Perdew e Wang (1992a). A energia assume a forma

$$E_C^{GGA} = \int \rho(\vec{r}) [\varepsilon_C^{LDA}(\rho, \zeta) + H[\rho, \zeta, t]] d\vec{r} \quad (2.50)$$

com

$$H[\rho, \zeta, t] = (e^2/a_0) \gamma \phi^3 \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right\} \quad (2.51)$$

Aqui, $t = |\vec{\nabla} \rho(\vec{r})| / (2\phi k_s \rho)$ é um gradiente de densidade adimensional, com k_s é o número de onda de Thomas-Fermi, e $\phi(\zeta) = \left[(1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3} \right] / 2$ é um fator de spin. A quantidade β é o mesmo que para o termo de troca $\beta = 0.066725$, e $\gamma = (1 - \ln 2) / \pi^2 = 0.031091$. A função de A tem a seguinte forma:

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[e^{-\varepsilon_C^{LDA}[\rho] / (\gamma \phi^3 e^2 / a_0)} - 1 \right]^{-1} \quad (2.52)$$

2.3.4 Método PAW

O método PAW (BLÖCHL, 1994) é baseado nas ideias do método dos pseudopotenciais e do método de ondas aumentadas (augmented waves, AW) (ZIMAN, 1999), por exemplo o LAPW (Linear Augmented Plane Wave method) (KRESSE; JOUBERT, 1999).

No método dos pseudopotenciais, os potenciais iônicos são substituídos por outros mais suaves devido à necessidade de diminuir o custo computacional. No cálculo de estrutura eletrônica dos materiais, a soma da interação coulombiana atrativa dos elétrons de valência com os núcleos atômicos mais a interação repulsiva destes elétrons de valência com os elétrons de caroço é substituída por uma interação com um potencial atrativo suave correspondente ao caroço iônico, o qual é constituído do núcleo atômico mais os elétrons do caroço. Os elétrons que estão na região de valência atômica mostram-se participativos nas ligações químicas, isso leva-os a serem os determinantes de uma grande parte das propriedades físicas dos sólidos. De acordo com Kerker (1980), os pseudopotenciais são suaves o suficiente para serem úteis nos cálculos de estrutura eletrônica que dependam de uma rápida convergência, já que reduz-se o número de elétrons no sistema (elimina-se os

elétrons do corço do cálculo auto-consistente) e as funções de onda dos elétrons de valência passam a ser suaves nas regiões do corço.

De uma modo geral, requer-se que o pseudo-hamiltoniano (aquele com o pseudopotencial) apresente os mesmos autovalores para os estados de valência que o hamiltoniano original. A pseudo-função de onda deve reproduzir as propriedades eletrostáticas e de espalhamento do sistema real, com um erro mínimo. Há uma redução significativa no número de ondas planas que são necessárias para representar esta pseudo-função. Outras propriedades podem ser exigidas dos pseudopotenciais, conforme o esquema utilizado para sua construção. Hamman, Schluter e Chiang (1979) introduziram os chamados pseudopotencias de norma conservada que, dentre outras coisas, impõem a condição de igualdade de carga eletrônica total abaixo de um certo valor de raio, chamado de raio de corte, para a função de onda real e a pseudo-função de onda. Além disso, estes autores uma outra condição na derivada em relação à energia do logaritmo da pseudo-função, a qual tem o papel de assegurar a transferibilidade do pseudopotencial gerado para o caso atômico para situações de ambientes químicos dos mais diversos. Vanderbilt (referência) introduz ainda os chamados pseudopotenciais ultrasoft que, como o próprio nome já diz, são mais suaves que os pseudopotenciais de Hamman-Schluter-Chiang (1979) ou de Troullier-Martins (1991) (pseudopotenciais de norma conservada), mas que prescindem da condição de conservação da norma.

Os métodos de ondas aumentadas, por outro lado, têm como origem as ideias de Slater (1937), que concebe o espaço como sendo dividido em duas regiões que apresentam comportamentos distintos. Tem-se a região intersticial, entre os átomos, na qual a função de onda apresenta um comportamento suave, e as regiões próximas aos átomos (esferas atômicas), onde a função de onda apresenta um comportamento de intensa oscilação devido ao forte potencial atrativo nuclear. Nos métodos AW, a função de onda na região intersticial é representada em termos de uma sobreposição de ondas planas $|\psi^{PW}\rangle$, enquanto dentro das esferas atômicas a função de onda é escrita em termos das soluções para um átomo isolado, geralmente funções esféricas de Bessel para a parte radial e harmônicos esféricos para a parte angular. A continuidade da função de onda eletrônica é exigida na superfície das esferas atômicas. Nestes métodos AW, todos os elétrons são considerados, diferentemente dos métodos utilizando pseudopotenciais que, como vimos, só consideram elétrons de valência.

O método PAW baseia-se na ideia de transformar a função de onda numa função

suave na região do caroço iônico, trabalhar com esta função suave e ao final obter a função de onda através da transformada inversa.

Transforma-se inicialmente as funções de onda física $\psi(\vec{r})$ em funções auxiliares $\tilde{\psi}(\vec{r})$, suaves no caroço.

$$\tilde{\psi}(\vec{r}) = U\psi(\vec{r}) \quad (2.53)$$

definindo-se ainda a transformação inversa $\hat{T} = U^{-1}$

$$\psi_n(\vec{r}) = \hat{T}\tilde{\psi}_n(\vec{r}) \leftrightarrow \tilde{\psi}_n = U\psi(\vec{r}) \quad (2.54)$$

Define-se esferas $|\vec{r} - \vec{R}^a| < r_c^a$ em torno de cada átomo "a", onde r_c^a é um raio de corte e R^a a posição do átomo.

Escreve-se a transformação T como:

$$T = 1 + \sum_a T^a \quad (2.55)$$

Onde T^a age somente nas esferas atômicas. Escolhe-se um conjunto completo (base) $|\phi_i^a\rangle$ dentro da esfera. As funções $|\phi_i^a\rangle$ são frequentemente chamadas de ondas parciais. Ondas parciais suaves podem então ser obtidas pela ação do operador T

$$|\phi_i^a\rangle = T|\tilde{\phi}_i^a\rangle = \left(1 + \sum_{a'} T^{a'}\right)|\tilde{\phi}_i^a\rangle \quad (2.56)$$

Como T^a age somente a esfera, segue-se que

$$|\phi_i^a\rangle = |\tilde{\phi}_i^a\rangle \quad \text{para } r > r_c^a \quad (2.57)$$

Pode-se agora expandir as funções de onda suaves usando a base de ondas parciais

$$|\tilde{\psi}_n\rangle = \sum_i P_{n,i}^a |\phi_i^a\rangle \quad (2.58)$$

dentro das esferas. Multiplicando-se ambos os lados de (2.58) por T , tem-se

$$T|\tilde{\psi}_n\rangle = T \sum_i P_{n,i}^a |\tilde{\phi}_i^a\rangle \quad (2.59)$$

$$T|\tilde{\psi}_n\rangle = \sum_i P_{n,i}^a T|\phi_i^a\rangle \quad (2.60)$$

$$|\psi_n\rangle = \sum_i P_{n,i}^a |\phi_i^a\rangle \quad (2.61)$$

Então ambas as funções suaves e não-suaves têm os mesmos coeficientes de expansão $P_{n_i}^a$.

Escolhe-se funções projetoras suaves $|\tilde{p}_i^a\rangle$ satisfazendo as seguintes condições de ortogonalidade e completeza dentro da esfera

$$\langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\psi}_i^a \rangle = \delta_{ij} \quad (2.62)$$

$$\sum_i |\tilde{\phi}_i^a \rangle \langle \tilde{p}_i^a | = 1 \quad (2.63)$$

Multiplicando-se (2.62) por $\langle \tilde{p}_i^a |$, tem-se

$$\langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\psi}_n \rangle = \sum P_{n,i}^a \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\phi}_i^a \rangle = \sum_j P_{n,i}^a \delta_{ij} = \phi_{n_i}^a \quad (2.64)$$

Pode-se ainda escrever a função de onda e a função de onda suave como

$$|\tilde{\psi}_n \rangle = \sum_i \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\psi}_n \rangle |\phi_i^a \rangle \quad (2.65)$$

$$|\psi_n \rangle = \sum_i \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\psi}_n \rangle |\phi_i^a \rangle \quad (2.66)$$

Os operadores T^a também podem ser encontrados usando-se os projetores

$$\begin{aligned} T^a &= T^a 1 = T^a \sum_i |\tilde{\phi}_i^a \rangle \langle \tilde{p}_i^a | = \\ &= \sum_i \left(T^a |\phi_i^a \rangle \right) \langle \tilde{p}_i^a | = \sum_i \left(|\psi_i^a \rangle - |\tilde{\phi}_i^a \rangle \right) \langle \tilde{p}_i^a | \end{aligned} \quad (2.67)$$

Note que o lado direito é zero fora das esferas. Portanto

$$T = 1 + \sum_a T^a = 1 + \sum_a \sum_i \left(|\phi_i^a \rangle - |\tilde{\phi}_i^a \rangle \right) \langle \tilde{p}_i^a | \quad (2.68)$$

Em outras palavras, o operador de transformação é completamente definido através de ondas parciais suaves e não suaves e dos projetores. A função de onda (Figura 2.1) fica então:

$$\begin{aligned} |\psi_n \rangle &= T |\psi_n \rangle = |\tilde{\psi}_n \rangle + \sum_a \sum_i \left(|\phi_i^a \rangle - |\tilde{\phi}_i^a \rangle \right) \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\psi}_n \rangle \\ &= |\tilde{\psi}_n \rangle + \sum_a \left(\sum_i |\phi_i^a \rangle \langle \tilde{p}_i^a | \psi_n \rangle - \sum_i |\phi_i^a \rangle \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\psi}_i \rangle \right) \end{aligned} \quad (2.69)$$

Em palavras: a função de onda não pode ser decomposta com a soma de função de onda suave e a soma sobre todas as esferas atômicas da diferença entre a projeção da função suave com ondas parciais, não suaves e suaves.

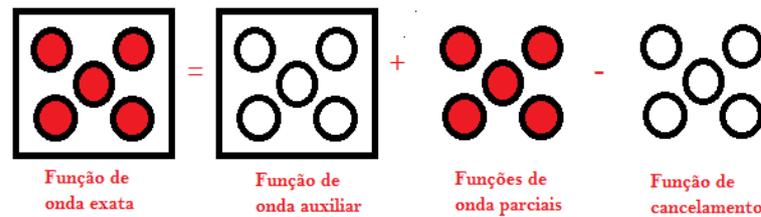


Figura 2.1: Representação esquemática das três contribuições para a função de onda.

O primeiro termo do lado direito da equação (2.69) é a função suave (pseudo-função), que é idêntica a função de onda fora das esferas. Os dois últimos termos suaves para recuperar o comportamento correto da função de onda dentro da esfera, isto é, adiciona-se $|\tilde{\phi}_i\rangle$ a função de onda sobre as ondas parciais não-suaves e substitui-se $|\tilde{\psi}_i\rangle$ a função de onda sobre as ondas parciais suaves.

As funções parciais, tanto as reais quanto as suaves, uma vez calculadas, não precisam mais serem determinadas ao longo do cálculo auto-consistente. Somente as projeções

$$\langle \tilde{p}_i^a | \phi_i^* \rangle \text{ e } \langle \tilde{\psi}_i^a | \psi_i^a \rangle$$

deverão ser atualizadas durante o cálculo, mas estas só dependerão da função suave $|\tilde{\psi}_n\rangle$.

A energia total, os valores esperados do operador, todos podem ter suas expressões reescritas em termos das funções suaves (BLÖCHL, 1994).

O método PAW pode então ser visto como um método de pseudopotencial que se ajusta automaticamente a diferentes ambientes a que os átomos podem estar sujeitos, não havendo problema de transferibilidade.

2.4 Dinâmica Molecular

A simulação de Dinâmica Molecular baseia-se na resolução numérica da equação correspondente a segunda Lei de Newton,

$$F_j(t) = m_j \cdot a_j \quad (2.70)$$

onde F_j representa a força que atua sobre cada partícula do sistema em um instante de tempo t , e a_j representa a aceleração do átomo j de massa m_j .

Segundo Namba, V.B. da Silva e C.H.T.P da Silva,

...a metodologia da dinâmica molecular é fundamentada nos princípios da Mecânica Clássica e fornece informações sobre o comportamento dinâmico microscópico, dependente do tempo, dos átomos individuais que compõem o sistema (p. 13, 2008).

As forças newtonianas que agem sobre cada átomo são encontradas através do cálculo da primeira derivada da energia potencial do sistema, representada por:

$$F_j(t) = -\frac{\partial V(\vec{r}_j)}{\partial \vec{r}_j} \quad (2.71)$$

A integração das equações Newtonianas do movimento permite determinar a trajetória do sistema, ou seja, o conjunto de posições e velocidades de cada partícula em cada instante de tempo.

Para que se possa integrar as equações de Newton numericamente, deve-se discretizar o tempo, dividindo-o em pequenos intervalos denominados passos de integração.

Um dos métodos mais utilizados em dinâmica molecular para integrar as equações de movimento é o algoritmo de Verlet (ALLEN; TILDESLEY, 1996) (*Molecular Dynamics, MD*), que utiliza as posições e acelerações dos átomos no tempo t e as posições no tempo t , $R(t - \Delta t)$, para determinar as novas posições no tempo $t + \Delta t$, de acordo com a equação:

$$R(t + \Delta t) = 2R(t) - R(t - \Delta t) + a(t)\Delta t^2 \quad (2.72)$$

Este algoritmo pode ser obtido através da soma das expansões em série de Taylor, das posições para tempos posteriores

$$R(t + \Delta t) = R(t) + v(t)\Delta t + \frac{1}{2}a(t)\Delta t^2 + \dots \quad (2.73)$$

E anteriores

$$R(t - \Delta t) = R(t) - v(t)\Delta t + \frac{1}{2}a(t)\Delta t^2 - \dots \quad (2.70)$$

que resulta em:

$$R(t + \Delta t) = 2R(t) - R(t - \Delta t) + \frac{F}{M}(t)\Delta t^2 \quad (2.74)$$

A expressão para as velocidades dentro do algoritmo de Verlet é dada por:

$$\dot{R}(t) = \frac{R(t + \Delta t) - R(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (2.75)$$

Além do algoritmo de Verlet, outros algoritmos de integração são utilizados como o algoritmo de Beeman (1976) e o método de Leap-frog (ALLEN; TILDESLEY, 1996).

Na simulação computacional dinâmica realizada neste trabalho o ensemble a ser utilizado é o *canônico* ou *NVT* (com número de partículas, volume e temperatura constantes). Para sistemas em equilíbrio térmico (o *NVT* ou ensemble canônico), temos que a temperatura (T , em Kelvin) está relacionada com o valor médio da energia cinética por:

$$\left\langle \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2M_i} \right\rangle = \frac{3}{2} Nk_B T \quad (2.76)$$

onde P representa o momento do átomo e k_B é a constante de Boltzmann.

O ensemble canônico será simulado usando o termostato de Nosé-Hoover (HOOVER, W. G., 1985 e HOOVER, W. G., 1986). Esse termostato realiza o controle da temperatura T , em simulações de Dinâmica Molecular, à temperatura do termostato a qual é previamente estabelecida, através da introdução de um grau de liberdade adicional, ao sistema de partículas. Este grau de liberdade adicional fará o papel de banho térmico ao qual o sistema está acoplado. O controle de temperatura é obtido através da troca de energia cinética entre os graus de liberdade das partículas e o grau de liberdade adicional, de modo que a temperatura do sistema de partícula flutue em torno do valor desejado.

2.4.1 Função correlação temporal

Num processo de simulação via dinâmica molecular, é importante realizar uma análise das propriedades do sistema como média estatística ao longo do período de simulação. Para que estas médias sejam representativas, a amostragem do sistema deve ser composta de configurações estatisticamente descorrelacionadas.

Uma maneira de assegurar-se de que as configurações selecionadas ao longo da dinâmica estejam descorrelacionadas é através da função correlação temporal. A função correlação pode ser definida pela seguinte equação:

$$C_{AB} = \langle AB \rangle - \langle A \rangle \langle B \rangle \quad (2.77),$$

onde :

C_{AB} : representa a função de correlação temporal;

A: representa uma configuração do sistema;

B: representa uma configuração do sistema;

$$\langle A \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N A_i$$

$$\langle B \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N B_i.$$

A partir da relação 2.77 surge um coeficiente de correlação definido por $r = \frac{C_{AB}}{\sigma_A \sigma_B}$. Se

$r = 1$, isto significa que a correlação estatística corresponde a 100%, ou seja, as configurações estão completamente correlacionadas. A decorrelação total ocorre quando $r = 0$, ou seja, não há relação estatística entre as duas configurações.

Capítulo 3

RESULTADOS

No presente capítulo, apresentaremos os resultados obtidos através de cálculos *ab-initio* com o objetivo de compreendermos etapas iniciais do processo de oxidação de InP, assim como as propriedades estruturais e eletrônicas de nanofios de InP já oxidados. Para a realização dos cálculos de primeiros princípios, foi utilizado o código computacional *VASP* (KRESSE, MARSMAN, FURTHMÜLLER, 2009). Em todos os cálculos o termo de troca e correlação foi aproximado através da aproximação do gradiente generalizado *PW91* (PERDEW; WANG, 1992). A interação do caroço iônico com os elétrons de valência foi calculada usando o método *PAW* (BLÖCHL, 1994).

3.1 Nanofio de InP

Nanofios de InP podem ser encontrados na fase wurtzita ou zinc-blende. Em geral, nanofios de InP diâmetros menores que 20 nm são observados na fase wurtzita, enquanto nanofios de diâmetros maiores apresentam a fase zinc-blende. Em nossos cálculos, razões de limitações computacionais nos obrigam a estudar nanofios cujos diâmetros tenham, no máximo, poucas dezenas de Angstroms. Desse modo, o nanofio de InP estudado neste trabalho terá uma estrutura com fase cristalina wurtzita.

O nanofio de InP deverá ter ao menos cinco camadas cristalinas ao redor do eixo de translação, isso porque pretendemos estudar o fio oxidado, em que camadas mais centrais manterão sua composição original, enquanto camadas mais externas conterão, além de átomos de In e P, átomos de oxigênio.

A camada superficial do nanofio possui ligações pendentes devido à descontinuidade da estrutura cristalina causada pela existência da superfície. Na natureza, estas ligações pendentes, quimicamente bastante ativas, serão passivadas por elementos externos ao nanofio ou ainda a superfície sofrerá uma reconstrução de modo a refazer as ligações dos átomos na camada superficial e eliminar estas ligações pendentes. Conforme estudos preliminares

(LANGE et al., 2010), sabemos que nanofios de InAs com estrutura wurtzita com ligações pendentes não passivadas não sofrem reconstrução superficial, diferentemente do que ocorre para nanofios em fase zinc-blende. O nanofio InP que será alvo de estudos não será passivado por elementos externos ao fio, isso por duas razões: (i) Em um primeiro caso, justamente o processo de oxidação do nanofio será abordado, o que constitui um dos modos de transformar a superfície com ligações pendentes e quimicamente ativa numa camada (oxidada) quimicamente inerte; (ii) O segundo caso estudado corresponde exatamente ao nanofio já oxidado, o qual, pretende-se, seja quimicamente inerte.

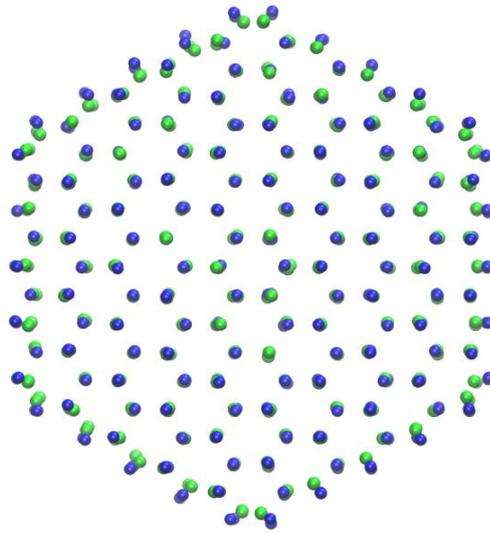


Figura 3.1: Seção reta do nanofio de InP estudado. O nanofio em estudo apresenta 150 átomos de In representados pelas esferas de coloração verde e 150 átomos de P representados pelas esferas de coloração azul.

Uma ilustração da secção reta do nanofio estudado é mostrada na Figura 3.1. O diâmetro do nanofio é de $\sim 35\text{\AA}$, constituído de 5 camadas atômicas coaxiais, resultando em 300 átomos em cada célula unitária do nanofio. A determinação do parâmetro de rede de equilíbrio ao longo do eixo do nanofio foi realizada através de cálculos de energia total para divergir valores do parâmetro de rede. Em cada cálculo de energia total usamos uma célula unitária tetragonal de $45 \times 45 \times a_0$, onde a_0 é o parâmetro de rede. As dimensões da célula unitária perpendiculares ao eixo do nanofio são tais que evitam a interação entre as imagens do nanofio em células adjacentes. A energia de corte usada para a expansão das funções de Bloch na base de ondas planas foi de 270 eV. O número de pontos-k ao longo da direção do eixo do nanofio foi ajustado de modo a obter uma convergência da energia total em 5meV. Esta convergência foi obtida com um grid de Monkhorst-Pack (1976) de $1 \times 1 \times 7$, o que resulta em 4 pontos-k ao longo da direção do eixo do nanofio. Após a série de cálculo de

energia total versus o parâmetro de rede, encontra-se um valor de equilíbrio para o parâmetro de rede ao longo do eixo z do nanofio de 7.013Å. Este parâmetro será mantido constante nos cálculos a seguir.

Uma vez determinado o parâmetro de rede, foi calculada a estrutura de banda do nanofio, que é mostrada na Figura 3.2.

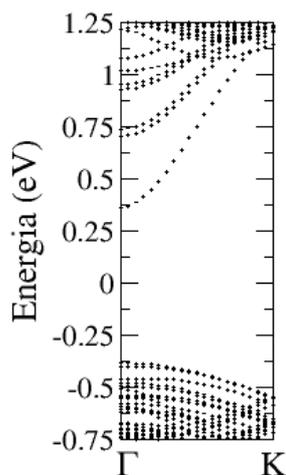


Figura 3.2: Estrutura de banda do nanofio de InP wurtzita.

Foi feito o cálculo de parâmetro de rede para o Bulk (*ZB*) do material InP, o resultado obtido foi de $a_0 = 5,986\text{\AA}$, o resultado obtido no estudo teórico de Santos (2011) foi de $a_0 = 5,879\text{\AA}$ e o experimental foi de $a_0 = 5,869\text{\AA}$. Já para o cálculo do Bulk Modulus (*ZB*) do material InP encontramos $B_0 = 0,7306\text{ MBar}$, Santos(2011) encontrou $B_0 = 0,713\text{ MBar}$ e no resultado experimental foi encontrado $B_0 = 0,724\text{ MBar}$. O nosso trabalho e o de Santos são teóricos, porém os valores tanto do parâmetro de rede quanto o de Bulk Modulus apresentam uma diferença, isso deve-se ao fato de que Santos utilizou critérios de maior precisão, em nosso cálculos não foi viável utilizar esses critérios porque o nosso interesse foi de realizar um processo de dinâmica molecular, logo o custo computacional seria muito alto. Através da comparação desses resultados verificamos que nossos resultados mostram-se satisfatórios.

Estes cálculos para o nanofio puro mostram que a metodologia adotada é adequada ao estudo da dinâmica de oxidação dos nanofios de InP.

Antes de procedermos à análise do processo de oxidação, realizamos cálculos de dinâmica molecular a 300K para o nanofio de InP puro. Tanto para a dinâmica do fio puro quanto para os cálculos de dinâmica molecular mostrados a seguir, utilizamos o algoritmo de Verlet para a integração das equações Newtonianas de movimento, com um passo de

integração de 0,75fs. O termostato de Nosé-Hoover foi empregado para manter a temperatura média da dinâmica em 300K, num ensemble canônico.

A dinâmica do nanofio puro prosseguiu por 500 passos, após os quais observamos um movimento global que poderíamos classificar como “modo respiratório” do nanofio, durante o qual as ligações químicas originalmente presentes no nanofio estático a 0K são preservadas, sem reconstrução da ligação da superfície do nanofio, mas com uma relaxação superficial que resulta nos átomos de P superficiais ocupando posições mais externas ao nanofio, enquanto os átomos nesta camada superficial ocupam posições mais internas ao nanofio. Esta observação é fato comum em materiais III-IV, onde os átomos do grupo V ocupam posições mais externas enquanto os átomos do grupo III posicionam-se mais internamente nesta camada superficial.

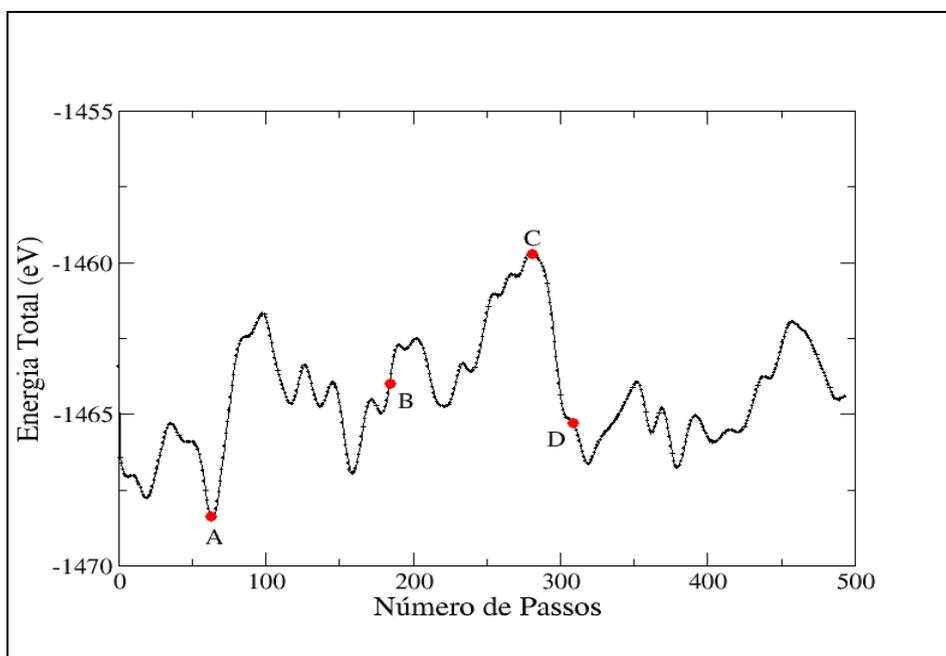


Figura 3.3: Energia total versus o número de passos da dinâmica molecular. A configuração A apresenta o valor mais baixo de energia total, a configuração B representa um valor intermediário de energia total, a configuração C apresenta o máximo valor de energia total e a configuração D apresenta um ponto de quase-inflexão na curva de energia total.

O gráfico de energia total versus o número de passos ($n = 500$) da dinâmica é mostrado na Figura 3.3. Desta figura destacamos quatro situações: (A) o valor mais baixo de energia total, (B) um valor intermediário de energia total, (C) o máximo valor de energia total e (D) um ponto de quase-inflexão na curva de energia total. As seções retas do nanofio para estas quatro configurações são mostradas na Figura 3.4.

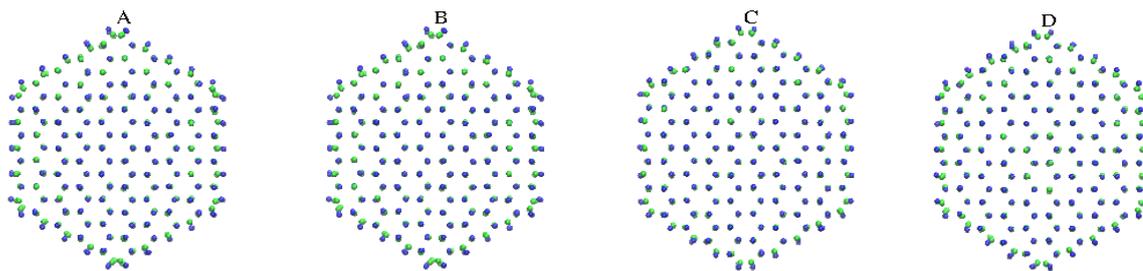


Figura 3.4: Seções retas do nanofio de InP para quatro configurações. A configuração A apresenta o valor mais baixo de energia total, a configuração B representa um valor intermediário de energia total, a configuração C apresenta o máximo valor de energia total e a configuração D apresenta um ponto de quase-inflexão na curva de energia total. Cada uma das configurações apresenta 150 átomos de In e 150 átomos de P. Os átomos de In estão sendo representados pelas esferas de coloração verde e os átomos de P pelas esferas de coloração azul.

Dinâmicas mais longas poderiam por ventura revelar-nos ciclos de periodicidade no modo respiratório apresentado pelo fio. Isto, entretanto, está além de nossos objetivos neste trabalho.

3.2 Etapas iniciais do processo de oxidação do nanofio de InP

O estudo do processo de oxidação de nanofios de InP foi iniciado supondo-se o nanofio de InP não-passivado na presença de moléculas de O_2 . Inicialmente, a célula unitária continha o nanofio de InP e um gás de moléculas de O_2 preenchendo todo o volume da célula. Alguns passos do processo de simulação via dinâmica molecular mostraram, entretanto, que as moléculas de O_2 além de uma certa distância da superfície do nanofio não participavam do processo de oxidação. Dessa forma, as simulações mais longas foram realizadas eliminando-se as moléculas de O_2 dentro da célula unitária, que se situavam a uma distância menor do que 5\AA da superfície do nanofio. Esta estratégia permitiu a aceleração dos cálculos de dinâmica molecular, pois houve uma redução significativa do número de átomos dentro da célula unitária. Embora, uma concentração não uniforme das moléculas de O_2 dentro da célula unitária possa levar a ocorrência de difusão, com as moléculas de O_2 tentando ocupar todo o espaço acessível dentro do volume da célula unitária, aquelas moléculas próximas aos nanofios irão ser preferencialmente guiadas, na sua dinâmica, pelas interações com os átomos do nanofio. Desse modo, os processos relevantes para a oxidação do nanofio são preservados, ao mesmo tempo em que há uma redução do custo computacional envolvendo a simulação.

A célula unitária contém assim 300 átomos do nanofio e outros 44 átomos referentes às moléculas de O_2 . Uma ilustração da configuração inicial da célula unitária é mostrada na Figura 3.5.

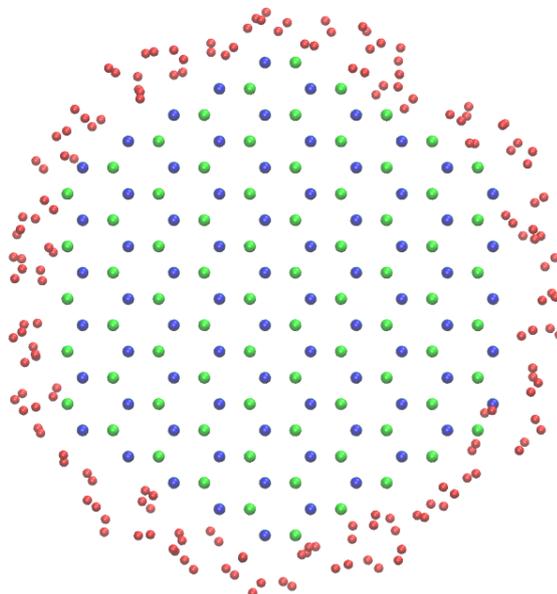


Figura 3.5: Representação da configuração inicial da célula unitária, que apresenta 150 átomos de In representados pelas esferas de coloração verde, 150 átomos de P representados pelas esferas de coloração azul e 44 átomos de O representados pelas esferas de coloração vermelha.

A curva de energia total em função do número de passos para a simulação da dinâmica molecular é mostrada na Figura 3.6. A dinâmica prosseguiu por um total de 1200 passos. O processo de termalização do sistema foi de aproximadamente 1000 passos, tempo durante o qual a energia total apresentou um comportamento monotonicamente decrescente. Após este período, a energia do sistema flutuou em torno de um valor médio.

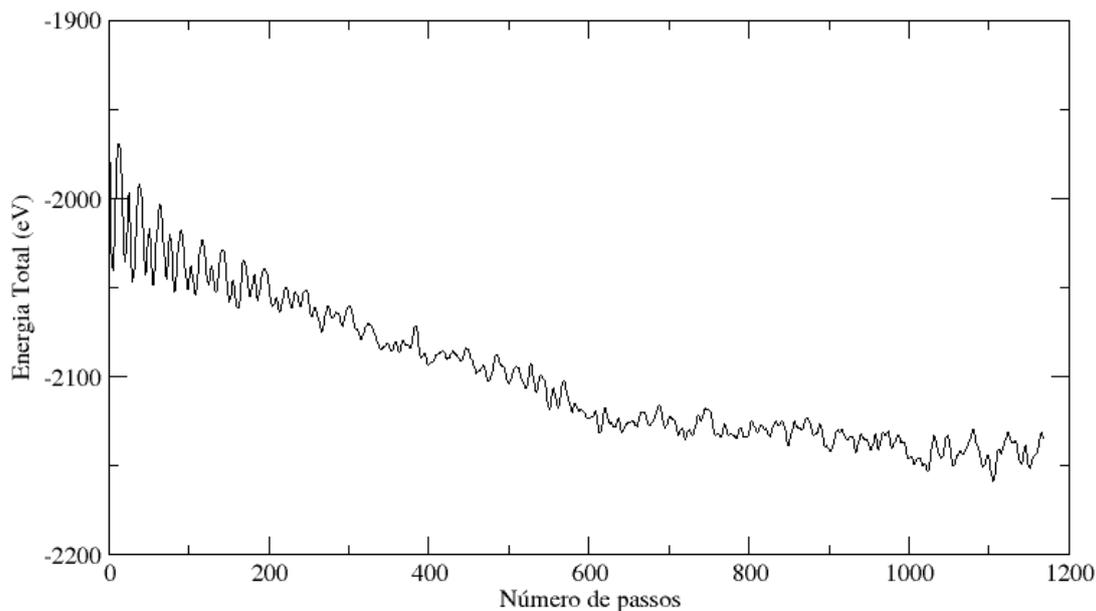


Figura 3.6: Gráfico da energia total (eV) versus número de passos.

Mais do que estabelecer configurações de equilíbrio entre o gás e o nanofio, estamos interessados em observar quais os processos que levam a incorporação de átomos ou moléculas de oxigênios nas camadas mais externas do nanofio, ou seja, estamos interessados justamente nas etapas que ocorrem antes do equilíbrio termodinâmico, que são aquelas, conforme a Figura 3.6, que estão tomando lugar durante os primeiros 1000 passos da simulação dinâmica. Nesta situação fase do equilíbrio termodinâmico irão ocorrer as reações químicas responsáveis pela alteração no perfil composicional do fio devido às interação com o gás de molécula de O_2 .

A Figura 3.7 mostra a evolução da distribuição radial de pares ao longo da dinâmica molecular. A distribuição dos átomos de oxigênio, inicialmente centrada em torno de $\approx 25\text{\AA}$, vai se alargando conforme a simulação de dinâmica molecular prossegue.

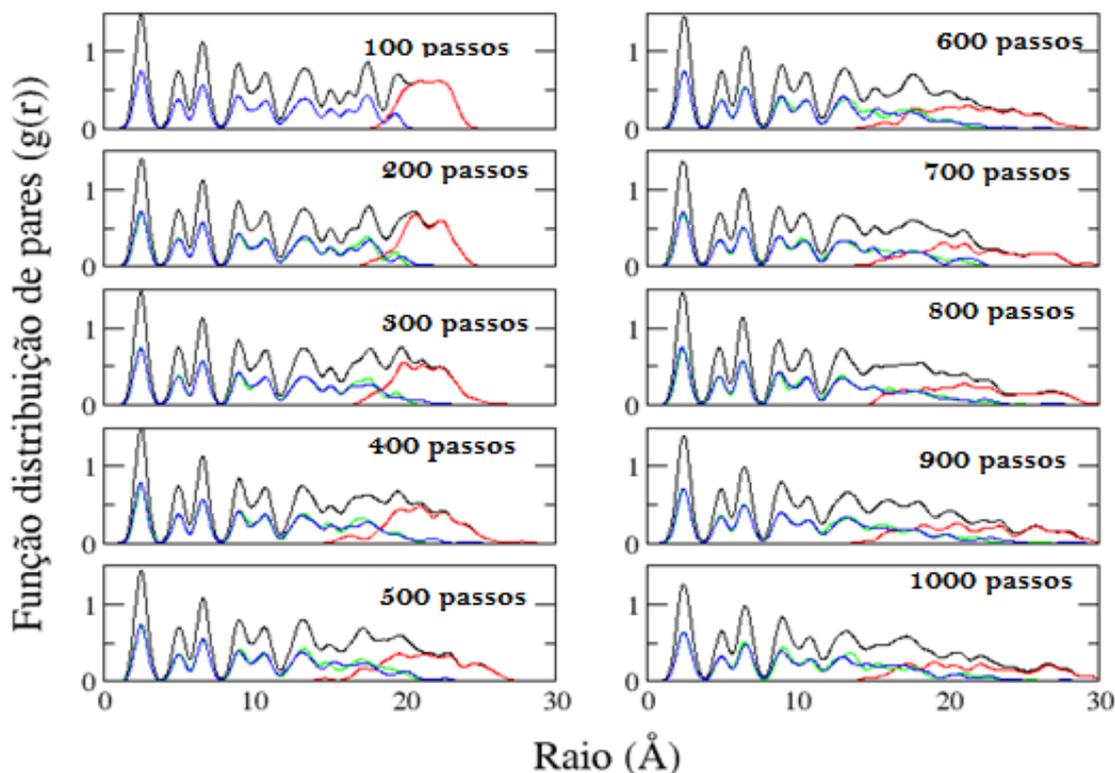


Figura 3.7: Gráfico da função distribuição de pares $g(r)$ versus raio (\AA). Esse gráfico mostra a evolução da distribuição radial de pares ao longo da dinâmica molecular (passo 100 ao passo 1000, em intervalos de 100 passos). Neste, apresentam-se funções de distribuição radial correspondentes a algumas configurações. As linhas de coloração preta correspondem à função distribuição radial total do nanofio puro, enquanto as linhas vermelhas correspondem à distribuição do nanofio na presença do gás de O_2 . As linhas verdes e azuis correspondem aos átomos de In e P, respectivamente.

A penetração de átomos de oxigênio é vista ocorrer até a distância de $\approx 15\text{\AA}$ em relação ao eixo do nanofio, enquanto que haverá átomos/moléculas de O_2 atingindo distância de até 35\AA em relação ao eixo do nanofio. Este último fato é decorrente da tendência à ocorrência difusa dos átomos/moléculas de O_2 , devido à distribuição inicial não-homogênea de O_2 dentro da célula unitária. Uma visão mais detalhada da evolução da distribuição dos átomos/moléculas de O_2 ao longo de dinâmica molecular é mostrada na Figura 3.8.

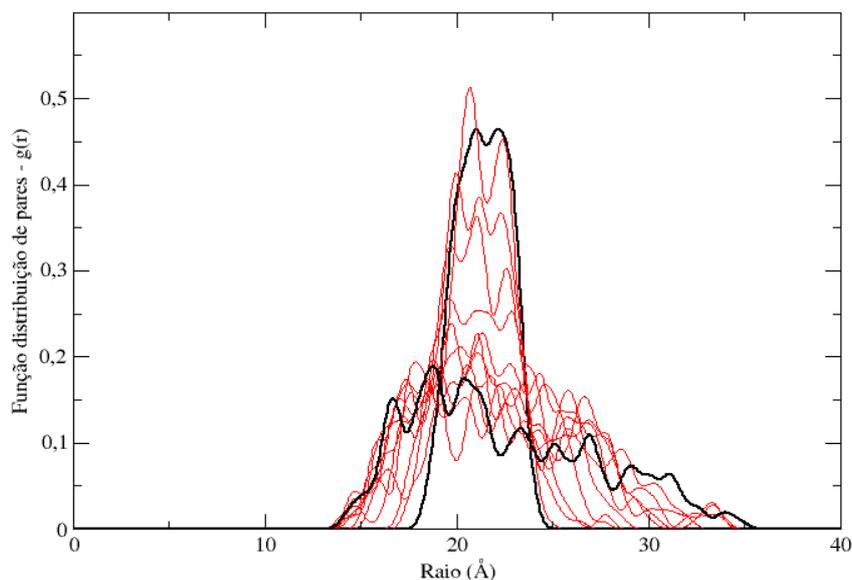


Figura 3.8: Gráfico da função distribuição de pares $g(r)$ versus raio (\AA). Essa figura apresenta a visão de como o perfil de oxigênio varia ao longo da dinâmica. A linha de coloração preta que apresenta um pico maior refere-se à situação inicial, antes de iniciar o processo de dinâmica molecular. Já a linha de cor preta que demonstra um alargamento corresponde ao passo 1165, o último passo analisado durante a dinâmica nesse processo de oxidação. As linhas de coloração vermelha apresentam os demais passos do intervalo.

Ainda, uma visão de como o perfil de oxigênio varia ao longo da dinâmica pode ser vista na Figura 3.9, que mostra convergentemente a variação da energia total e o perfil de oxigênio ao longo da simulação.

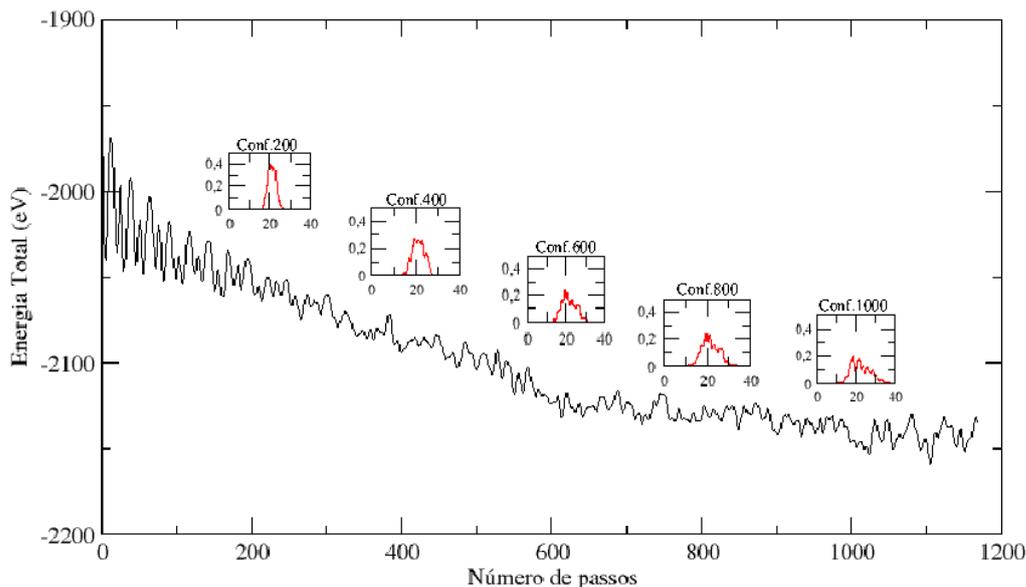


Figura 3.9: Gráfico de energia total (eV) versus o número de passos de simulação. Essa figura mostra simultaneamente a variação da energia total e o perfil de oxigênio ao longo da simulação. A linha de cor preta representa a variação de energia total durante o processo de oxidação do nanofio de InP. Os gráficos menores apresentam a distribuição radial dos oxigênios referentes aos passos de dinâmica (configurações: 200, 400, 800 e 1000).

A Figura 3.7 mostra ainda que a concentração de átomos de In e P das camadas mais externas ao nanofio também sofre variações em função do tempo de simulação. No início da simulação até o passo ≈ 400 , picos de função distribuição de pares, $g(r)$, são observados para distâncias em torno de 18 a 20Å, correspondendo às camadas mais externas do nanofio. Deste ponto em diante estas camadas mais externas sofrem uma desestruturação ou amorfização, com a presença de átomos de In e P em regiões cada vez mais afastadas do eixo do nanofio.

Esta análise dos perfis de distribuição atômica mostra com clareza que os átomos de oxigênio interagem com as camadas mais externas do nanofio, sendo incorporadas nestas. Esta incorporação de átomos de oxigênio é acompanhada de uma desestruturação de amorfização das camadas superficiais do nanofio.

Vamos agora analisar algumas trajetórias típicas de átomos de oxigênio que são incorporados pelo nanofio. Da diversidade de possibilidades existentes, selecionamos três casos, justamente aqueles que correspondem a átomos de oxigênio que penetram mais profundamente no nanofio. As Figuras 3.10 a 3.12 mostram uma sequência de imagens correspondentes à diferentes etapas da dinâmica molecular. Em cada uma delas destacamos um dos átomos de oxigênio, o qual pretendemos acompanhar a evolução dinâmica. Destas imagens não se pode capturar quais reações químicas ocorrem durante o processo dinâmico,

mas pode-se verificar que os átomos de oxigênio irão experimentar diferentes situações e ambientes químicos diversos. Uma visualização da trajetória destes átomos de oxigênio permite extrair algumas informações importantes: (i) a quebra da molécula de O_2 ocorre preferencialmente na reação com átomos de P das camadas mais externas do nanofio; (ii) uma vez quebrada a molécula de O_2 , o átomo de oxigênio irá formar ligações temporárias com os diferentes átomos presentes no nanofio, ora ligando-se a átomos de In, ora ligando-se a átomos de P ou mesmo refazendo ligações O – O. A distância é bastante complexa e uma análise mais detalhada requeriria um estudo de quebras e formação de ligações químicas ao longo de todo processo de simulação, acompanhado de uma análise estatística do tempo em que cada ligação formada por um átomo de oxigênio é mantida. Este tipo de análise, entretanto, está além dos objetivos deste trabalho.

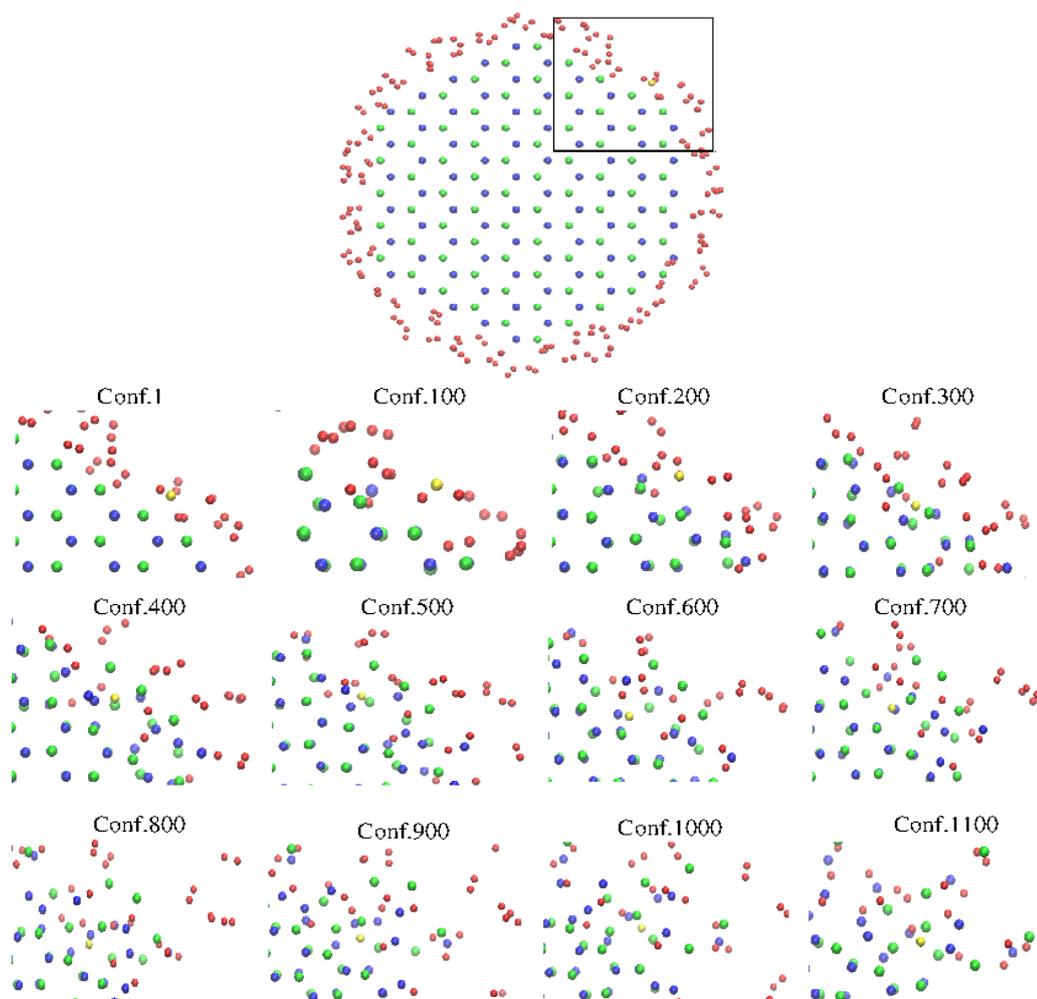


Figura 3.10: Uma sequência de imagens correspondentes a diferentes etapas dinâmicas moleculares. As esferas azuis representam os átomos de P, as esferas verdes representam os átomos de In e as vermelhas representam os átomos de O. Durante a dinâmica foi selecionado um átomo de O, representado pela esfera de coloração amarela, e acompanhada a sua evolução dinâmica.

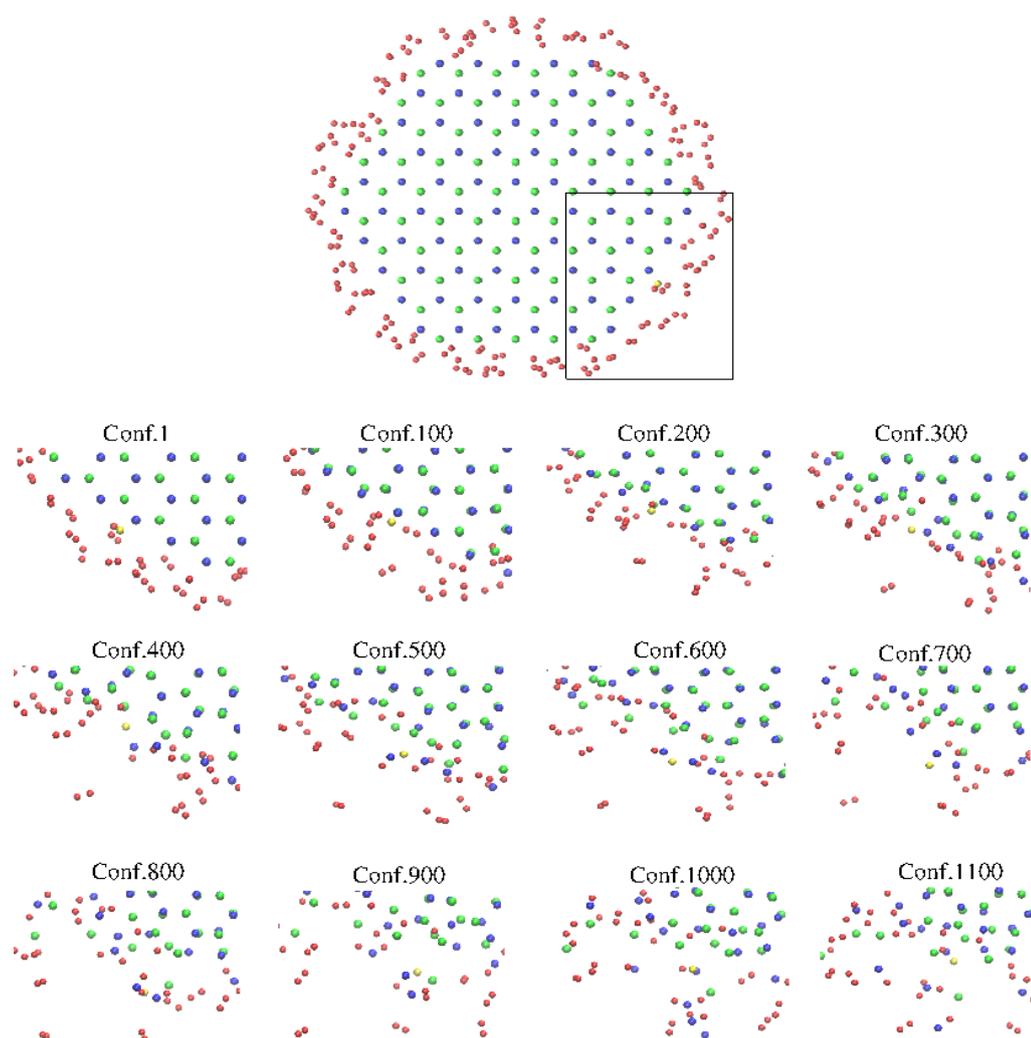


Figura 3.11: Uma seqüência de imagens correspondentes a diferentes etapas dinâmica molecular. As esferas azuis representam os átomos de P, as esferas verdes representam os átomos de In e as vermelhas representam os átomos de O. Durante a dinâmica foi selecionado um átomo de O, representando pela esfera de coloração amarela, e acompanhada a sua evolução dinâmica.

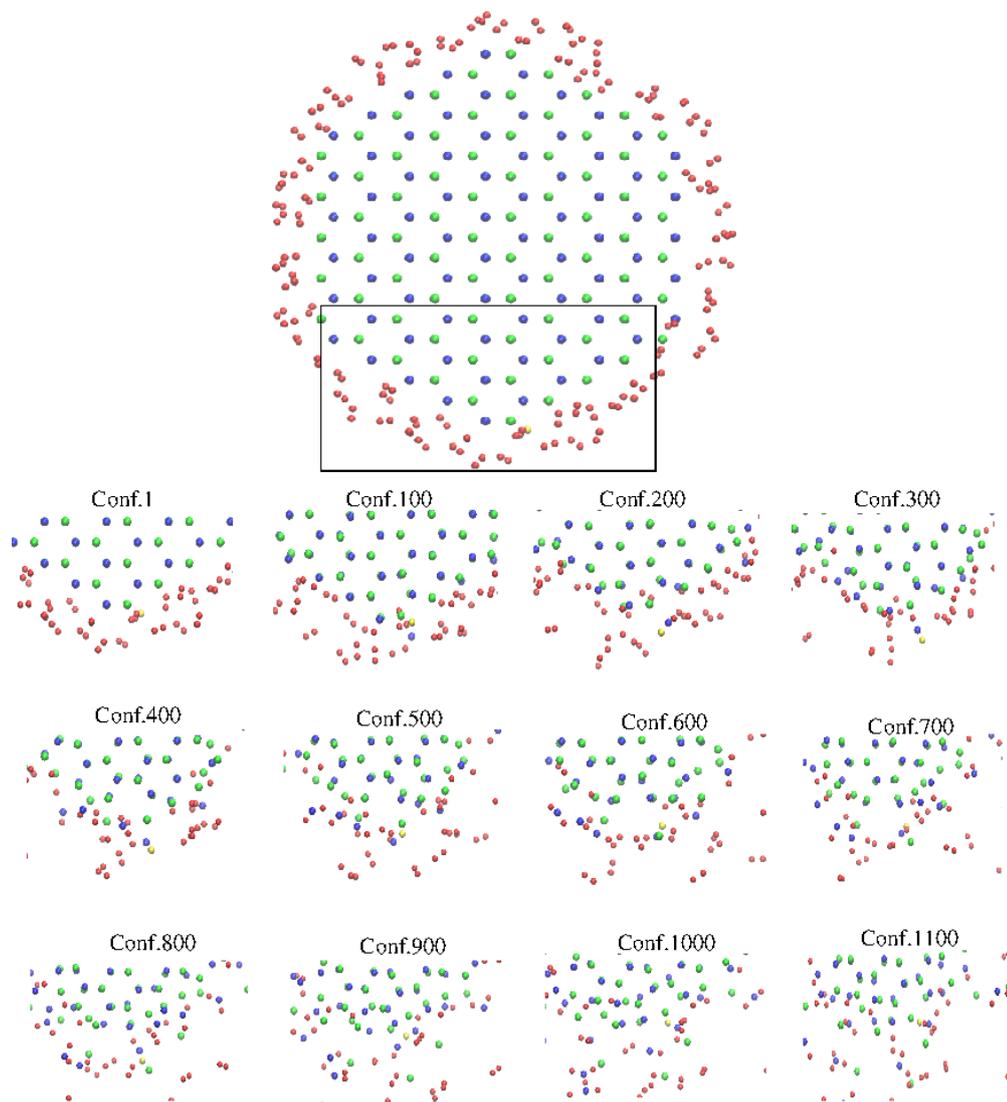


Figura 3.12: Uma seqüência de imagens correspondentes a diferentes etapas dinâmica molecular. As esferas azuis representam os átomos de P, as esferas verdes representam os átomos de In e as vermelhas representam os átomos de O. Durante a dinâmica foi selecionado um átomo de O, representando pela esfera de coloração amarela, e acompanhada a sua evolução dinâmica.

Deste estudo das etapas iniciais pelo processo de oxidação de nanofio de InP percebemos que as moléculas de O_2 são quebradas preferencialmente quando interagem com átomos de P, e átomos de oxigênio são incorporados no nanofio do InP, principalmente em suas camadas mais externas.

Iremos em seguida, estudar situações em que o nanofio de InP já se encontra oxidado, e analisaremos quais os principais defeitos a surgir nesta camada óxida e suas contribuições eletrônicas.

3.3 Nanofios de InP oxidados

Para estudarmos nanofios de InP oxidados, geramos configurações de nanofios de InP onde distribuímos aleatoriamente átomos de oxigênio nas duas últimas camadas dos nanofio de InP, mantendo uma distância mínima de $1,2\text{\AA}$ dos átomos do nanofio e de outros átomos de oxigênio já presentes. Uma ilustração de uma destas configurações é mostrada na figura 3.13.

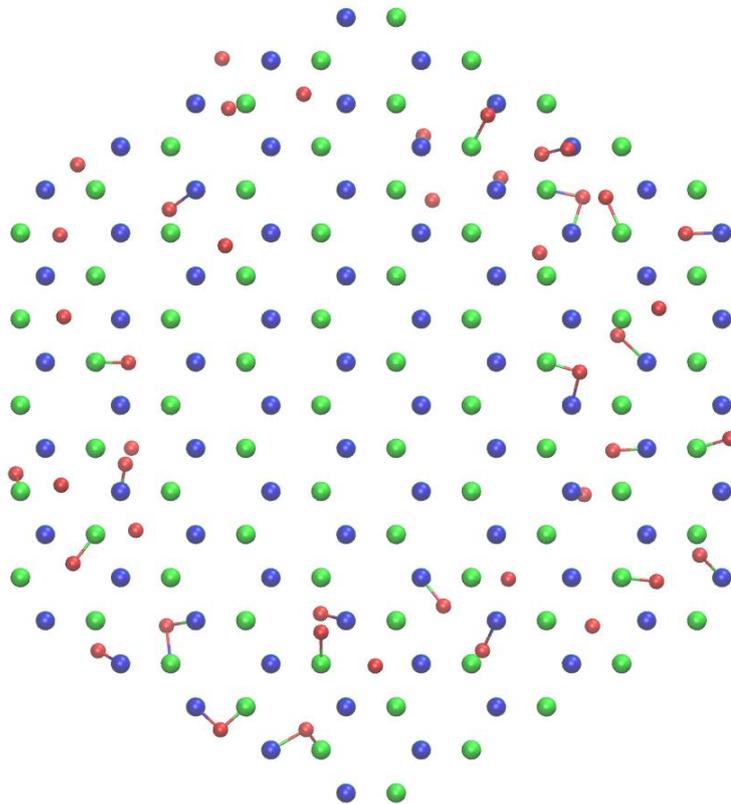


Figura 3.13: Representação da seção reta de um nanofio de InP com átomos de oxigênios distribuímos aleatoriamente nas suas duas últimas camadas. Os átomos de In estão sendo representado pelas esferas de coloração verde, os átomos de P estão sendo representados pelas esferas de coloração azul e os átomos de O estão sendo representados pelas esferas de coloração vermelha.

Uma vez gerada esta configuração inicial, procedemos a simulação de dinâmica molecular a 300K por mais de 6000 passos. A evolução de energia total do sistema em função do tempo de simulação (ou equivalentemente ao número de passos) é mostrada na Figura 3.14.

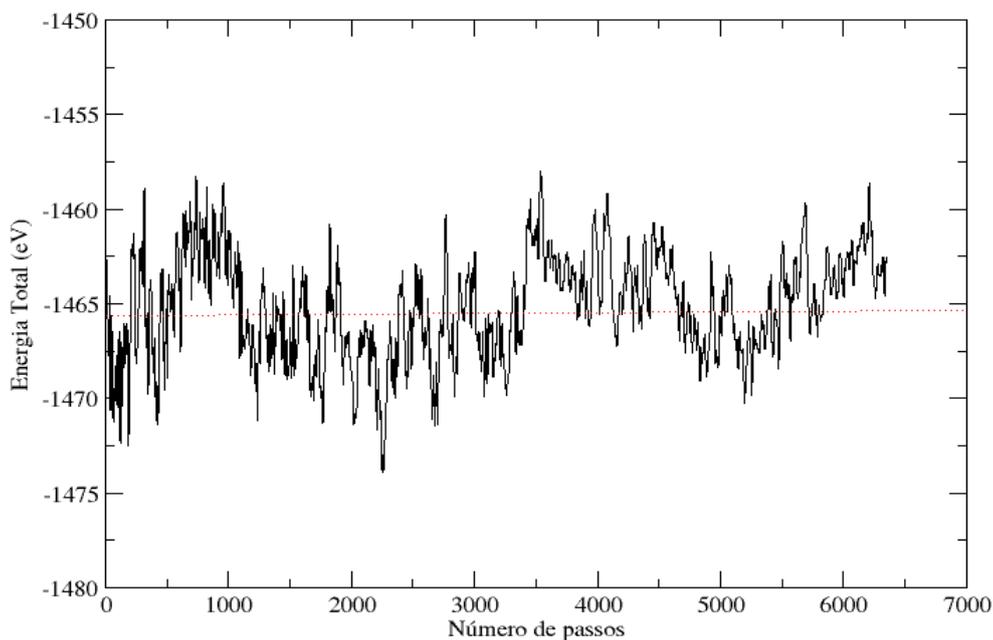


Figura 3.14: Gráfico referente à Energia Total (eV) versus o número de passos do processo de dinâmica molecular para um nanofio de InP com átomos de oxigênio distribuídos aleatoriamente em suas camadas mais externas.

A energia do sistema oscila em torno de um valor médio (de -1464 eV) como deve ser esperado para simulação num ensemble canônico.

Qualquer análise estatística que possa ser feita sobre os resultados da simulação dinâmica deve ser construída sobre uma amostragem estatisticamente representativa. Para que isso seja observado é necessário que as configurações selecionadas para análise sejam estatisticamente descorrelacionadas. Como discutido no Capítulo 2, uma quantidade que pode ser usada para determinar-se a correlação estatística entre diferentes configurações ao longo de dinâmica molecular é função “correlação temporal”, $C(t)$, onde o valor t representa o tempo entre duas configurações ao longo da dinâmica.

A Figura 3.15 mostra o valor de $C(t)$ versus t das configurações geradas pela dinâmica molecular. Desta figura vê-se claramente que configurações separadas por um tempo de aproximadamente 175fs apresentam-se descorrelacionadas, ou seja, o número de passos entre duas configurações ao longo do tempo é de 350 passos. Escolhemos construir a amostragem estatística por configurações que estejam separadas por um mínimo de 450 passos de dinâmica molecular, um total de 10 configurações descorrelacionadas.

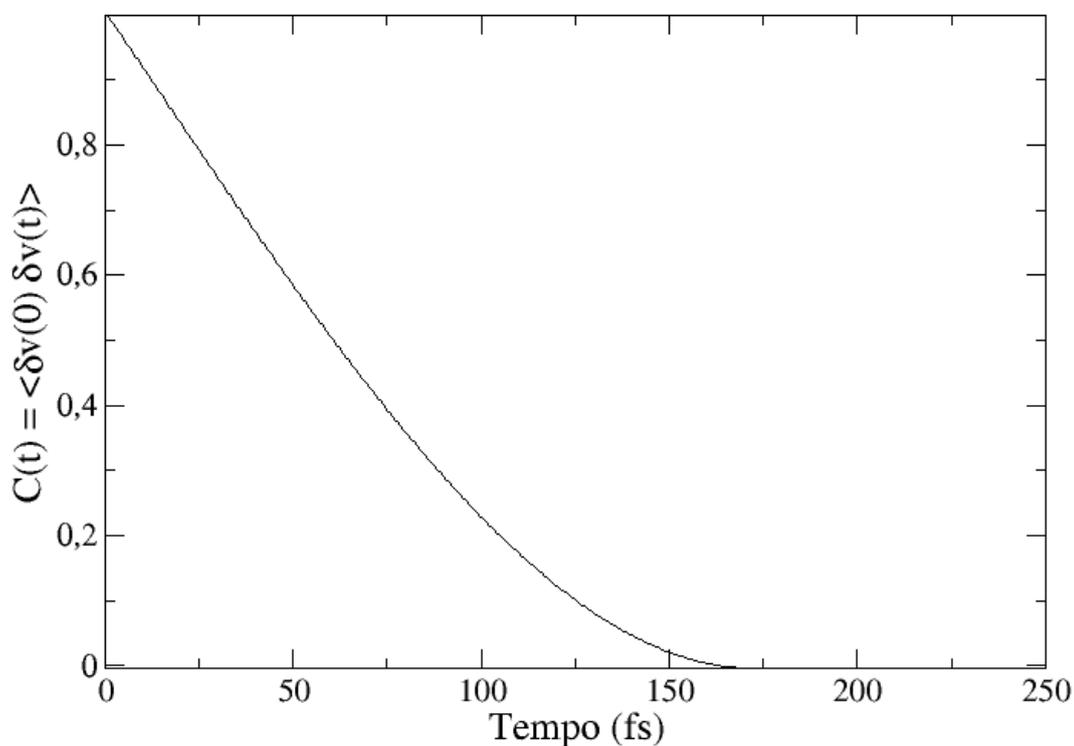


Figura 3.15: Correlação temporal $C(t)$ versus tempo de simulação das configurações geradas através do processo de dinâmica molecular.

Uma análise dos efeitos estruturais causados pelos oxigênios pode ser realizada comparando-se a função distribuição de pares de configurações tomadas a cada 100 passos da dinâmica molecular (em amarelo), o valor médio destas distribuições (em vermelho) e a distribuição de pares do nanofio puro, o que é mostrado a Figura 3.16. Vemos nesta figura que a estrutura das camadas mais internas é preservado, com picos de $g(r)$ apresentando estrutura praticamente idêntica, com variações significativas ocorrendo somente para distâncias $\geq 15 \text{ \AA}$. Esta aparente conformidade estrutural contrasta com as imagens estruturais das configurações descorrelacionadas, na Figura 3.17. Nesta figura, podemos observar uma desordem estrutural das camadas mais externas que não refletem a aparente concordância entre as funções distribuição de pares do nanofio puro e do nanofio oxidado. Devemos, entretanto, notar que o valor de $g(r)$ são valores médios de distribuição atômica em função da distância em relação ao eixo do nanofio, ou seja, mesmo havendo grande desestruturação (amorfização) das camadas do nanofio, se a distribuição radial for relativamente preservada, então as funções $g(r)$ mostrarão padrões similares.

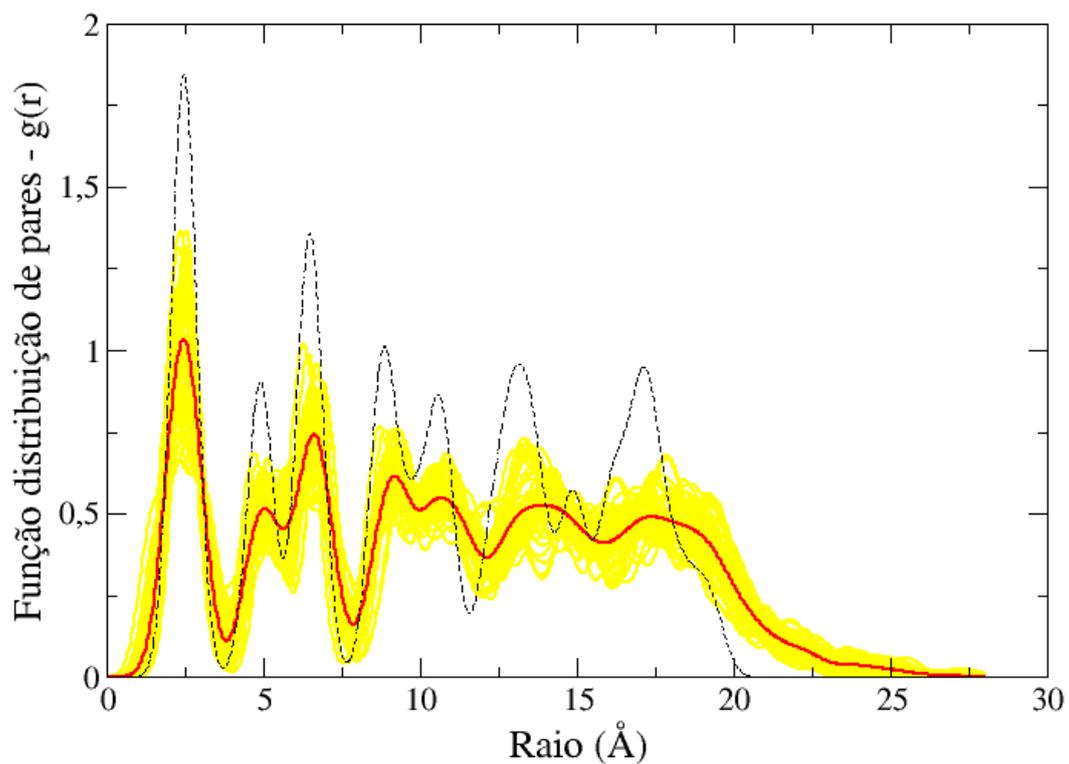


Figura 3.16: Gráfico da função distribuição de pares versus raio. As linhas em coloração amarela representam as funções distribuição radial das configurações tomadas a cada 100 passos do processo de dinâmica molecular a temperatura 300K, enquanto a linha vermelha corresponde à média destas configurações. A linha tracejada em coloração preta representa a distribuição radial referente nanofio a puro.

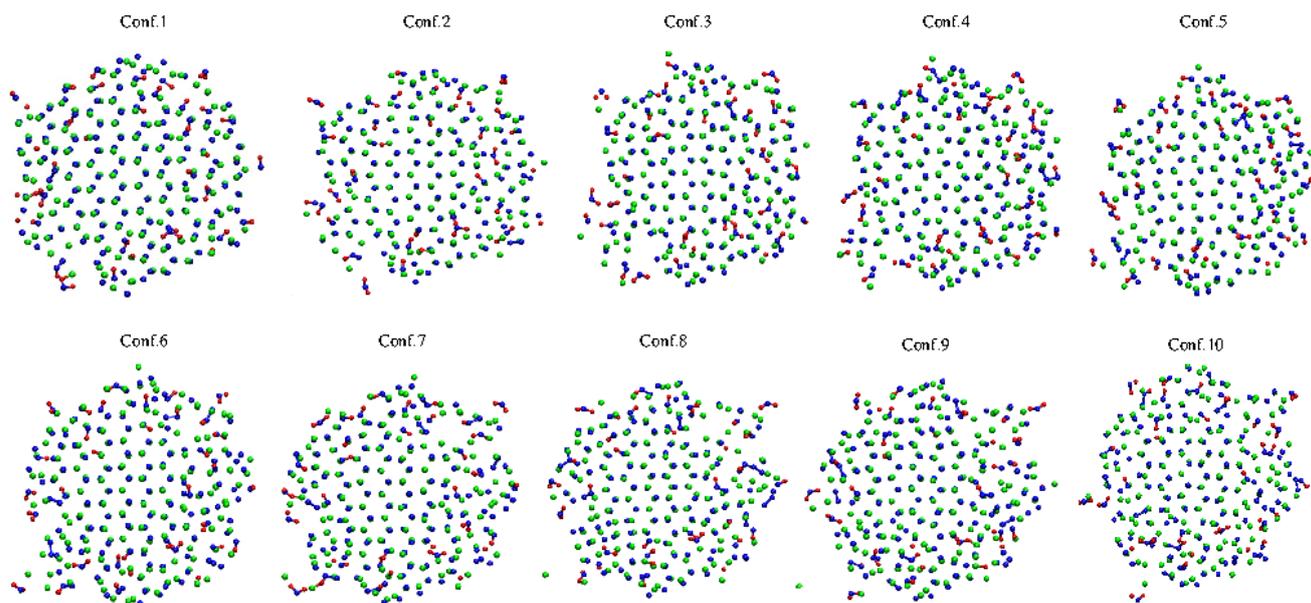


Figura 3.17: Representação estrutural das dez configurações descorrelacionadas.

Além das variações estruturais, a presença de átomos de oxigênio nas camadas mais externas do nanofio certamente alterará as propriedades eletrônicas do nanofio, ao menos para os nanofios de diâmetro pequeno (dezenas de nanômetros ou menores). A Figura 3.18 mostra e compara a densidade de estados (DOS) do nanofio puro e das dez configurações descorrelacionadas selecionadas da dinâmica molecular.

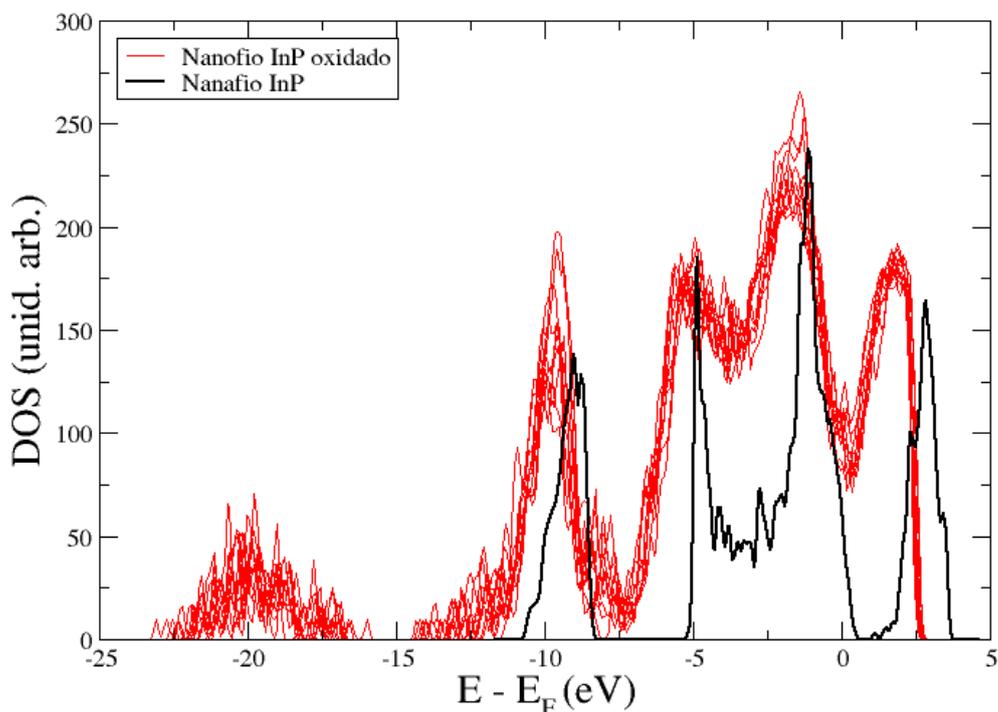


Figura 3.18: Gráfico da DOS (unidades arbitrárias) versus $E - E_F$ (eV). As linhas em coloração vermelha representam a densidade de estados (DOS) das dez configurações descorrelacionadas selecionadas na dinâmica molecular, enquanto a linha em coloração preta representa a densidade de estados (DOS) referente ao nanofio puro de InP.

A primeira evidência a ser notada é que os nanofios oxidados, apesar de mostrar em uma estrutura de picos da DOS bastante semelhante ao nanofio puro, não apresentam gap de energia separando estados ocupados de desocupados. Há a presença de um pico na região de -20eV abaixo do nível de Fermi, o que não está presente no nanofio puro, o qual corresponde à contribuições exclusivamente dos átomos de oxigênio. Além disso, os picos da DOS do nanofio oxidado apresentam um deslocamento para energias mais baixas em relação ao nanofio puro.

Para analisarmos estas características particulares da DOS, fizemos uma seleção dos “defeitos” relacionados à presença dos átomos de oxigênio. Para isso, selecionamos a vizinhança até $3,0\text{\AA}$ de cada átomo de oxigênio em cada uma das dez configurações descorrelacionadas. Isto levou a um número bastante grande de configurações, entre as quais separamos somente aquelas topologicamente distintas. Do grande número de possibilidades iniciais, restaram somente dez configurações topologicamente distintas. Para estas dez

situações determinamos a densidade de estados projetada (PDOS) sobre os átomos do “defeito”. Esta PDOS, assim como as configurações do “defeito” relacionado são mostradas nas figuras 3.19 e 3.20.

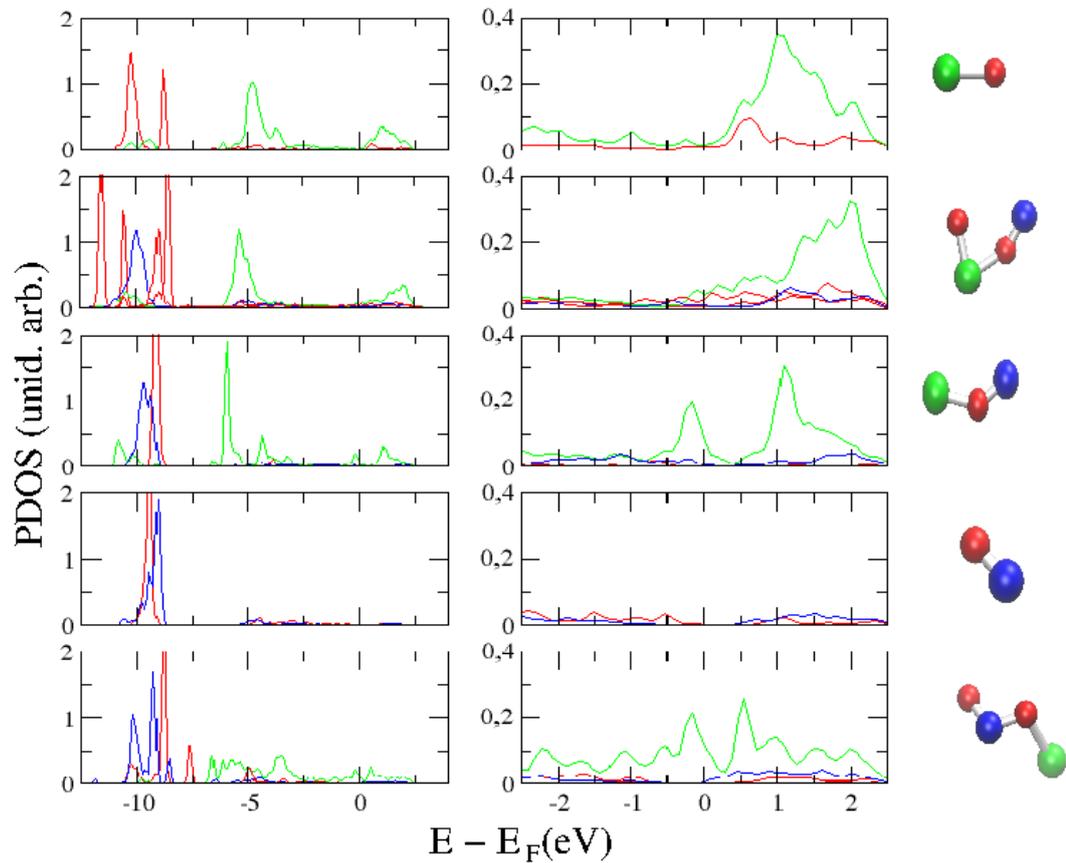


Figura 3.19: Densidade de estados projetada (PDOS) nos átomos In, P e O para cinco primeiros dos 10 defeitos topologicamente distintos no nanofio de InP oxidado. As linhas em azul correspondem aos átomos de P, as linhas em verde aos átomos In e as linhas em vermelho correspondem a PDOS dos átomos de O.

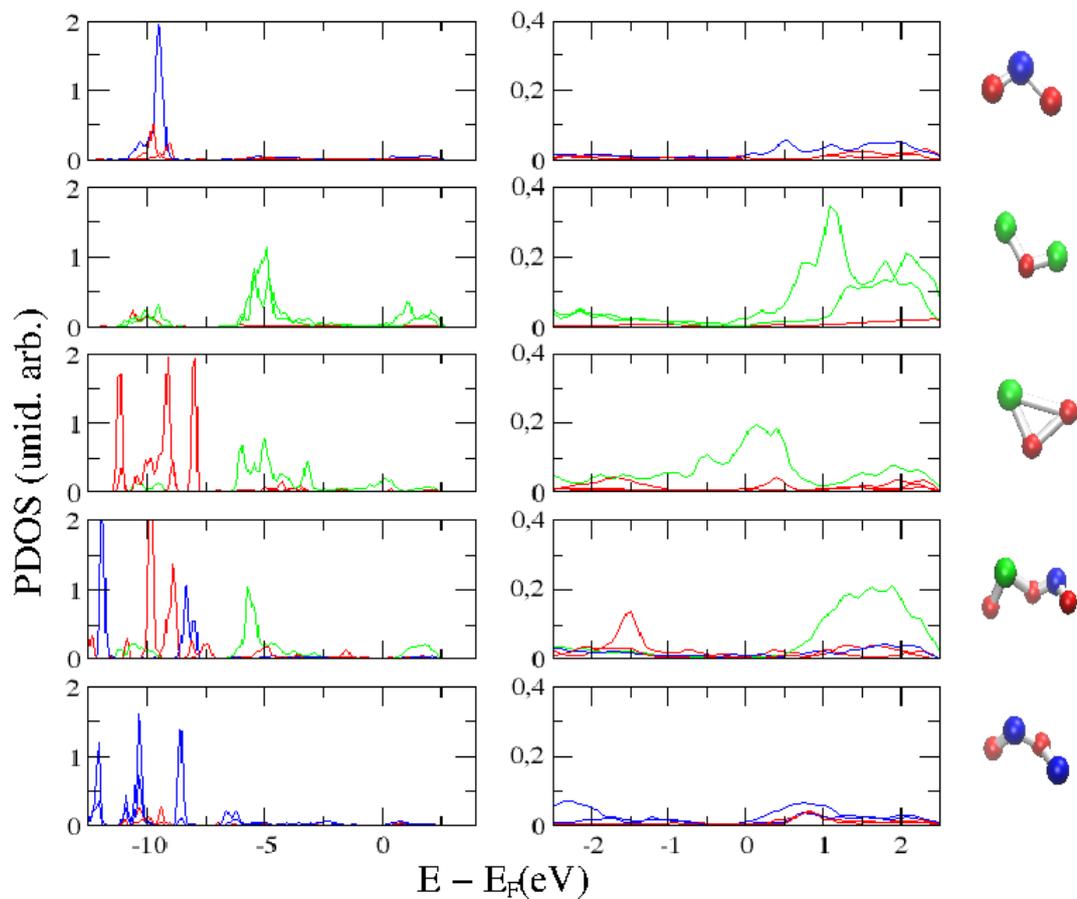


Figura 3.20: Densidade de estados projetada (PDOS) nos átomos In, P e O para cinco últimos dos 10 defeitos topologicamente distintos no nanofio de InP oxidado. As linhas em azul correspondem aos átomos de P, as linhas em verde aos átomos In e as linhas em vermelho correspondem a PDOS dos átomos de O.

Das Figuras 3.19 e 3.20 podemos ver que as contribuições preponderantes na região do nível de Fermi vêm dos átomos de In. As principais contribuições de átomos de P e O localizam-se $\approx 10\text{eV}$ abaixo do nível de Fermi. Átomos de In contribuem também com estados em torno de $\approx 5\text{eV}$ abaixo do nível de Fermi.

Dentre as configurações que contribuem para a densidade de estados no nível de Fermi destacam-se três: a terceira e quinta configurações (de cima para baixo) da Figura 3.18 de número e a terceira da Figura 3.19, todas elas com contribuições vindas de praticamente átomos de In, somente. As outras configurações de defeitos envolvendo átomos de In também contribuem para a densidade de estados em regiões de energia muito próximas ao nível de Fermi. Os átomos de O e P pouco contribuem para a PDOS no nível de Fermi.

Embora o nanofio oxidado apresente uma DOS no nível de Fermi que é diferente de zero, não podemos afirmar que este sistema seja metálico, uma vez que os portadores de carga na região do nível de Fermi podem estar presos a defeitos localizados e não terem liberdade

para se mover ao longo do eixo do nanofio. Uma possibilidade de transporte espacial de carga surge através de processos tipo “hopping”, em que um portador de carga “salta” de um defeito localizado para outro. Dessa maneira, é mais provável que estes defeitos comportem-se mais como armadilhas para portadores de carga do que como fontes de portadores de carga livres no sistema.

Capítulo 4

CONCLUSÕES

Realizamos um estudo de nanofios de InP na fase wurtzita interagindo com as moléculas de um gás de oxigênio, assim como deste nanofio de InP já oxidado, ou seja, com a presença de átomos de oxigênio em suas camadas externas. Este estudo foi feito utilizando cálculos de primeiros princípios em conjunto com técnicas de dinâmica molecular.

No estudo da interação do nanofio de InP com um gás de oxigênio, analisamos a evolução da distribuição atômica ao longo da direção radial do nanofio em função da evolução dinâmica do sistema em sua fase transiente, ou seja, antes de o sistema termalizar. Desta análise verificamos a penetração de átomos de oxigênios nas camadas mais externas do nanofio. Observando a trajetória do sistemas no espaço real, podemos verificar que as reações preferenciais de quebra da molécula de O_2 ocorreu com os átomos de P das camadas mais externas. Entretanto, muitos outros processos ocorreram simultaneamente, com quebras e formação de ligações químicas entre átomos de oxigênio com átomos de fósforo e índio e entre átomos de oxigênio. O resultado dos ciclos de dinâmica molecular logo após a fase transiente mostra uma estrutura amorfa para as camadas mais externas do nanofio, o que está em concordância com as observações experimentais.

Para o estado dos nanofios oxidados, foi suposto uma distribuição aleatória de átomos de oxigênio em duas camadas mais externas do nanofio, com sua região mais central livre de oxigênios. Uma análise da distribuição radial de átomos ao longo da dinâmica molecular mostra que o perfil atômico permanece semelhante ao do nanofio puro, com variações mais significativas somente nas camadas mais externas ao nanofio. Apesar da relativa concordância entre as funções distribuição de pares dos nanofios puro e oxidado, uma análise das configurações atômicas descorrelacionadas ao longo da dinâmica mostra uma quebra visível do ordenamento cristalino, ou seja, uma estrutura tendente a amorfização.

Uma análise dos defeitos relacionados à presença de átomos de oxigênio foi realizado sobre as amostragens descorrelacionadas de configurações selecionadas ao longo da distância molecular. A densidade de estados projetada sobre os átomos das configurações dos defeitos topologicamente distintos mostra que estados próximos e sobre o nível de Fermi são

provenientes de átomos de In ligados a átomos de oxigênio. Átomos de fósforo pouco ou nada contribuem para a densidade do nível de Fermi.

A densidade de estado do nanofio mostra o fechamento do gap de energia. Entretanto, devido aos estados no nível de Fermi serem provenientes de defeitos espacialmente localizados, espera-se que o sistema possa realizar transporte de carga somente via hopping, como estes defeitos comportando-se de um modo geral como centros armadilhadores de portadores de carga.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLEN, M.P.; TILDESLEY, D.J. Computer Simulation of Liquids. **Oxford science Publications**, 1996.

ANDERSEN, .C. Molecular dynamics simulation at constant pressure and/or temperature. *J. Chem. Phys.*, v. 72, p. 2384, 1980.

ANDZANE, J. et al. Two-Terminal Nanoelectromechanical devices Based on Germanium Nanowires. **Nano Letters**, v.9, p. 1824-1829, 2009.

ARTACHO, E. et al. Linear-scaling ab-initio calculations for large and complex systems. *Phys. Stat. Sol. (b)*, n. 215, p. 809, 1999.

ASCROFT, N. W.; MERMIN, N.D. **Solid State Physics**. USA: Brooks/Cole, 1976. 600 p.

BACHELET, G. B.; HAMAN. D. R.; SCHLUTER, M. **Phys. Rev. B**, v. 26, p. 4199-4228. 1982.

BEEMAN, D. J. **Comput. Phys**, v. 20, p.130, 1976.

BONDI et.al. First – Principles Study of the Structural, Electronic, and Optical of oxide-Sheathed Silicon Nanowires. **ASC NANO**, v. 5, n. 3, p. 1713-1723, 2001.

BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. **Annalen der Physik**, v. 84, p.457-484, 1927.

BLÖCHL, P.E. Projector augmented-wave method. **Physical Review B**, v.50, p.17953-17979, 1994.

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. 0.94318/1-094318/5, 2010.

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.

CONSELHO REGIONAL DE ENGENHARIA, ARQUITETURA E AGRONOMIA GRANDE DO SUL. Provedor CREA –RS. **CONSELHO em revista**. v.1, n. 48, 2008.

Disponível em:

http://74.125.93.132/search?q=cache:SZ2IPz_qdcMJ:www.crears.org.br/crea/download.php%3Ffile%3Ded48.pdf+nanotecnologia+a+revolucao+do+invisivel+santucci&cd=1&hl=pt-BR&ct=clnk&gl=br&client=firefox-a. Acesso em: 28 set. 2010.

DICK, K. A. et al. Crystal Phase Engineering in Single InAs Nanowires. **Nano Letters**, v. 10, p. 3494-3499, 2010.

DIRAC, P.A.M. The quantum theory of the electron, **Proc. Roy. Soc. London**, Ser. A, v.117, p. 610, 1928.

DUAN, X. Indium phosphide nanowires as building blocks for nanoscale electronic and optoelectronic devices. **Nature**, v. 409, p. 66-69, 2001.

DURAN, N.; MATTOSO, L.H.C.; MORAIS, P.C de. **Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação**. São Paulo: Artliber Editora, 2006. 208 p.

DREXLER, K.E. **Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology**. USA: Anchor Books Editions, 1986. 298 p.

ERNZERHOF, M.; PERDEW, J.P.; BURKE, K. Coupling-constant dependence of atomization energies. *International J. Quantum Chem.*, v. 64, p. 285, 1997.

FENG, X. L. et al. Low Voltage Nanoelectromechanical Switches Based on Silicon Carbide Nanowires. **Nano Letters**, v. 10, p. 2891-2896, 2010.

FEYNAMAN, Richard. **Há mais espaços lá embaixo**. Disponível em:
<http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>. Acesso em: 12 ago., 2010.

FERMI, E. **Z. Phys.**, v. 48, p.73, 1928.

GRADET, E. G. Dissertação de Mestrado: **Propriedades ópticas de nanofios de InP**. UNICAMP, 2009.

HAMANN, D.R.; SCHLÜTER, M.; CHIANG, C. Norm-Conserving Pseudopotentials. **Phys. Rev. Lett.** , v. 43, n. 20, p.1494, 1979.

HOHENBERG, O.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Phys. Rev.**, v. 136, n. 3B, p. B864-B871, 1964.

HOOVER, W. G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. **Phys. Rev. A**, v. 31, p. 1695, 1985.

HOOVER, W. G. Constant-pressure equations of motion. **Phys. Rev. A**, v.34, p.2499, 1986.

HUANG, H. et. Al. Control of the crystal structural of InAs nanowire by tuning contributions of adatom diffusion. *Nanotechnology*, v. 21, p. 475602/1-475602/9, 2010.

IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. **Nature**, v.363, p.603-605, 1993.

KAXIRAS, E. **Atomic and Electronic Structure of Solids**. Cambridge University Press, o. 121-159, 2003.

KERKER, O.G. Non-Singular Atomic Pseudopotentials for Solid-State Applications. **Journ. Phys. C**, n.13, p. 189, 1978.

KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**. John Wiley & Sons, Inc. 7^o edition, 1996.

KOHN, W.; SHAM, L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Phys. Rev. A**, v.140, p. A1133-A1138, 1965.

KOHANOFF, J.; GIDOPOULOS, N.I. Density Functional Theory: Basics, New Trends and Applications. **Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry** (ISBN 0 471 62374 1). v.2, Part 5, Chapter 26, p. 532-568, 2003.

KRESSE, G.; JOUBERT, D. From Ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. **Phys. Rev. B**, v.59, p. 1758, 1999.

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.

MELO, C. P; PIMENTA, M. Nanociências e Nanotecnologia. **Parcerias Estratégicas**, n.18, p. 1-248, 2004.

MONKHORST, H. J., PACK, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. **Phys. Rev. B**, v. 13, p. 5188, 1976.

MORGON, N.H.; COUTINHO, K. Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular. **Livraria da Física**, 2007.

NAMBA, A.M., SILVA, V.B. da. Dinâmica Molecular: teoria e aplicações em planejamento de fármacos. **Eclética Química**, v. 33, n. 4, 2008.

NOSE, S. A unified formulation of the Constant temperature molecular –dynamics methods. **J. Chem. Phys.**, v. 81, p. 511, 1984.

NOVOSELOV, K. S., et al. Electric Field Effect in Atomically Thin carbon Films. **Science**, v. 306, p. 666-669, 2004.

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.

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.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Phys. Rev. Lett.**, v. 77, n. 18, p. 3865-3868, 1996.

PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation for the electron-gas correlation energy. **Phys. Rev. B.**, v. 45, p. 13244, 1992.

PERDEW, J. P.; ZUNGER, a.: Self-interaction correction to density-functional approximation for many-electron systems. **Phys. Rev. B**, v. 23, n. 10, p. 5048-5079, 1981.

SANTOS, C. L. Tese de Doutorado: **Estudo de Primeiros Princípios em Nanofios de Arseneto de Índio e Fosfeto de Índio**. UFSM, 2011.

SANTOS, C. L.; PIQUINI, P.; Diameter dependence of mechanical, electronic, and structural properties of InAs and InP nanowires: A first-principles study. **Phys. Rev. B**, v.81, 075408/1-075408/10, 2010.

SCHIMIDT, T. M. Hydrogen and oxygen on InP nanowire surfaces. **Applied Physics Letters** v. 89, p. 123117/1-123117/3, 2006.

SLATER, J. C.; KOSTER, G. F. Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem. **Phys. Rev.**, v. 94, p. 1498-1524, 1954.

TANG, C. et al. Synthesis and structure of In nanowires and nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v. 376, p. 676-682, 2003.

TAKAHASHI, T. et al. Parallel Array InAs Nanowire Transistors for Mechanically Bendable, Ultrahigh Frequency Electronics. **ACS Nano**, v.4, p.5855-5860, 2010.

THOMAS, L.H. **Proc. Camb. Phil. Soc.**, v.23, p.542, 1926.

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

VERLET, L. Computer 'experiments' on classical fluids i: Thermodynamical properties of lennard-jones molecules. **Phys. Rev.**, v. 159, p. 98, 1967.

VERLET, L. Computer 'experiments' on classical fluids ii: Equilibrium correlation functions. **Phys. Rev.**, v. 165, p.201, 1968.

VIANNA, J.D.M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos, Simulação computacional. **Editora Livraria da Física**, p. 227, 2004.

VOSKO, S.H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. **Can. J. Phys.**, v.58, p.1200, 1980.

XU, C.H.; WOO, C. H., SHI, S. Q. Formation of Cu nanowires on Cu foil. **Chemical Physics Letters**, v. 399, p. 62-66, 2004.

WIGNER, E. **Phys. Rev**, v. 40, p. 749, 1932.

YANG, P.; YAN, R; FARDY, M.; Semiconductors Nanowire: What's Next? **Nano Letters**, v. 10, p. 1529-1536, 2010.