

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

**NANOFIOS DE ARSENETO DE GÁLIO
E ARSENETO DE ALUMÍNIO**

MONOGRAFIA

Maurício Jeomar Piotrowski

**Santa Maria, RS, Brasil
2008**

NANOFIOS DE ARSENETO DE GÁLIO E ARSENETO DE ALUMÍNIO

por

Maurício Jeomar Piotrowski

Monografia apresentada ao Curso de Física Bacharelado do Departamento de Física, Área de Concentração Física, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Bacharel em Física.**

Orientador: Prof. Paulo Cesar Piquini

Santa Maria, RS, Brasil

2008

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Departamento de Física**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Monografia

**NANOFIOS DE ARSENETO DE GÁLIO
E ARSENETO DE ALUMÍNIO**

elaborada por
Maurício Jeomar Piotrowski

como requisito parcial para obtenção do grau de
Bacharel em Física

COMISSÃO EXAMINADORA:

Celso Arami Marques da Silva, Dr.
(Presidente)

Aguinaldo Medici Severino, Dr. (UFSM)

Marcos André Carara, Dr. (UFSM)

Santa Maria, 30 de janeiro de 2008.

RESUMO

Monografia
Curso de Física Bacharelado
Universidade Federal de Santa Maria

NANOFIOS DE ARSENETO DE GÁLIO E ARSENETO DE ALUMÍNIO

AUTOR: MAURÍCIO JEOMAR PIOTROWSKI

ORIENTADOR: PAULO CESAR PIQUINI

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 30 de janeiro de 2008.

Este trabalho apresenta um estudo de primeiros princípios dos compostos de GaAs e AlAs na fase cristalina e na forma de nanofios. Procuramos inicialmente reproduzir as propriedades conhecidas das fases cristalinas desses materiais. Em seguida aplicamos nossa metodologia para estudar as variações dessas propriedades com a redução da dimensionalidade nos nanofios. Estudamos a variação do *band gap* com a composição de “ligas” nos nanofios $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ e determinamos o *band offset* da heterojunção GaAs/AlAs. Em nossos cálculos empregamos a teoria do funcional da densidade, dentro da aproximação da densidade local e resolvemos as equações de Kohn-Sham para determinar os autovalores e a energia total dos sistemas estudados. Nanofios de GaAs e AlAs e suas ligas AlGaAs, crescidos na direção [111] e com raios da ordem de 19 \AA , foram simulados utilizando-se supercélulas com 194 átomos. A supercélula para a heterojunção de nanofios GaAs/AlAs contém 388 átomos. Uma vez encontrada a geometria de equilíbrio e a densidade eletrônica do estado fundamental determinamos os valores de *band gap* e do potencial eletrostático médio dos nanofios e suas ligas e o valor do potencial eletrostático médio na junção. Conhecido o potencial eletrostático médio nos nanofios e na heterojunção, determinamos o valor de *band offset*, bem como o tipo de alinhamento da heterojunção de nanofios GaAs/AlAs. Nossos resultados mostram que a redução dimensional altera os valores de *gap* dos compostos estudados devido ao confinamento quântico, com uma maior variação do valor do *gap* para o nanofio de GaAs, devido a menor massa efetiva dos elétrons neste material. A variação do *band gap* das ligas AlGaAs segue muito proximamente a Lei de Vegard. Um alinhamento de bandas tipo I foi encontrado para o caso *bulk* e para o caso dos nanofios.

Palavras-chave: GaAs; AlAs; nanofios

ABSTRACT

Monography
Bachelor's Degree in Physics
Federal University of Santa Maria

GALLIUM ARSENIDE AND ALUMINIUM ARSENIDE NANOWIRES

AUTHOR: MAURÍCIO JEOMAR PIOTROWSKI

ADVISER: PAULO CESAR PIQUINI

Santa Maria, January 30, 2008.

We present a first principle study of both bulk and nanowire phases of GaAs and AlAs. We first reproduced the known properties of the bulk materials and then applied the same methodology to study the properties with the dimensional reduction in the nanowires. We determined the variation of the band gap with the composition of "alloys" the nanowires, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. We also determined the band offset of the heterojunction GaAs/AlAs. We employed the density functional theory, within the local density approximation, to resolve the Kohn-Sham equations and to determine the eigenvalues and total energy of the systems. Nanowires GaAs and AlAs and their alloys AlGaAs, grown in the [111] direction which approximately 19 Å diameter, have been simulated using supercells contained 194 atoms. The supercells for the GaAs/AlAs heterojunction contain 388 atoms. After the equilibrium geometry and the electronic density of the ground state were found, we determined the values of the band gap and the average electrostatic potential for the nanowires and their alloys, as well as the value of the average electrostatic potential in the heterojunction. With the value average electrostatic potential it was possible to determine the value of the band offset and the kind of alignment of the heterojunction. Our results show that the dimensional reduction modifies the values of the band gap of the studied materials due the quantum confinement, with a larger variation occurred for the GaAs because of its lower effective mass. The variation of the band gap of the AlGaAs alloy follows very closely the Vegard's Law. We found a type I band alignment for the bulk and for the nanowires.

Keywords: GaAs; AlAs; nanowires

SUMÁRIO

RESUMO	03
ABSTRACT	04
1 INTRODUÇÃO	06
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	10
2.1 Sólidos	10
2.2 Modelos Físicos de Estruturas Eletrônicas em Sólidos	13
3 MÉTODOS DE CÁLCULO	18
3.1 Aproximação de Born-Oppenheimer	19
3.2 Teoria do Funcional da Densidade	20
3.3 Pseudopotenciais	24
3.4 O programa SIESTA	29
4 RESULTADOS	32
4.1 Parâmetros Estruturais e Propriedades Eletrônicas dos Cristais de GaAs e AlAs .	32
4.2 Propriedades Eletrônicas dos nanofios de GaAs e AlAs	36
4.3 Nanofios de AlGaAs	39
4.4 Heterojunção de Nanofios GaAs/AlAs	46
5 CONCLUSÃO	52
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	54

1 INTRODUÇÃO

Neste último século presenciamos um crescente desenvolvimento de pesquisas em nanociência com aplicações nas mais variadas áreas do conhecimento. Sem sombra de dúvidas, a principal motivação para o crescente interesse dessas pesquisas provém das novas características que surgem e/ou se alteram quando os sistemas físicos são manipulados em escalas nanométricas.

Materiais com propriedades já bem estabelecidas na escala macroscópica apresentam propriedades únicas quando estudados como sistemas nanoestruturados. Estas alterações, em sua maioria, se devem a efeitos quânticos relacionados ao confinamento resultante da redução dimensional, além de fatos como: (i) ação de forças atômicas e moleculares (força de Van der Waals), (ii) aumento da razão: área/volume, entre outros. Estas características implicam no surgimento de novas propriedades elétricas, mecânicas, fotônicas, etc.

Novas técnicas experimentais com capacidade de investigação e/ou manipulação da matéria em escala atômica, como as técnicas de crescimento epitaxial, permitem a produção de novas estruturas com controle no crescimento de monocamadas em filmes finos ou super-redes. Através da observação direta da matéria com o uso de microscópios de tunelamento (STM), microscópios de força atômica (AFM) ou microscópios eletrônicos de transmissão (TEM), pode-se caracterizar estes sistemas nanométricos.

O entendimento, a produção e a funcionalização de nanoestruturas leva a dispositivos com possíveis aplicações tecnológicas. O fato do processo de miniaturização de dispositivos baseados em monocristais de silício (Si) se encaminhar para um limite constitui um forte incentivo para o estudo de dispositivos nanométricos. Além disso, o Si apresenta uma estrutura de banda com *gap* indireto e baixa mobilidade eletrônica o que faz com que se busquem materiais alternativos para aplicações ótico-eletrônicas.

O grande desenvolvimento na produção de materiais das colunas III-V da tabela periódica nas últimas décadas deu um grande impulso na utilização desses materiais como substitutos do Si. Por exemplo, o GaAs é utilizado em diodos semicondutores, transistores de efeito de campo (FET - *Field Effect Transistor*) e em circuitos integrados (CI). Além disso, a grande mobilidade eletrônica do GaAs torna útil sua aplicação em dispositivos de alta

frequências e em aplicações de chaveamento eletrônico rápido (TURTON, R., 1995). Os dispositivos de GaAs geram menos ruído do que a maioria dos outros tipos de componentes semicondutores. Esses materiais também são utilizados na fabricação de diodos emissores de luz (LED - *Light Emitting Diode*), que são encontrados nas comunicações ópticas e sistemas de controle. Já os compostos de AlAs apresentam uma gama de aplicações menor devido a dificuldade na obtenção de cristais de alta pureza desse material.

Por sua vez, heteroestruturas da liga semicondutora AlGaAs são amplamente empregadas em dispositivos ótico-eletrônicos. Estas ligas de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, apresentam variação em seu *gap* de energia, passando de direto para $x < 0,4$ para indireto quando $x > 0,4$, conforme Figura 1. O cristal de AlAs apresenta um *gap* indireto de $2,22\text{ eV}$, enquanto o GaAs tem *gap* direto de $1,52\text{ eV}$ (SEMICONDUCTOR AlGaAs. In: Ioffe). Em heteroestruturas de GaAs/AlGaAs, a liga AlGaAs serve como barreira, enquanto as camadas de GaAs fazem o papel de poço de potencial.

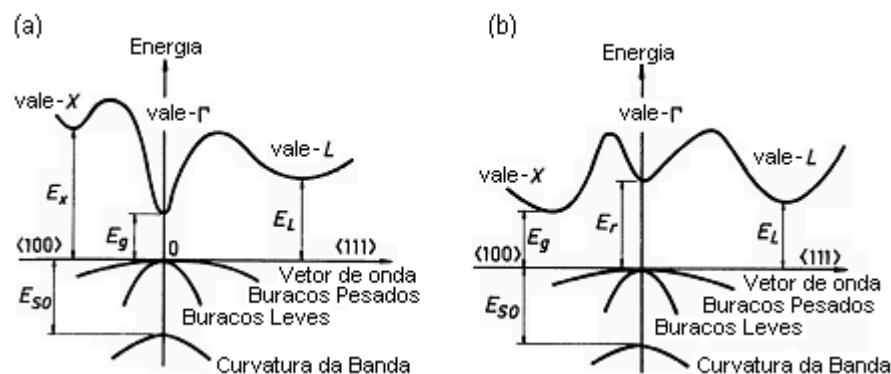


Figura 1 – Estrutura de bandas da liga $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, para (a) $x < 0,4$ e (b) $x > 0,4$ apresentando *gap* direto e indireto, respectivamente (SEMICONDUCTOR AlGaAs. In: Ioffe).

Nanofios semicondutores são estruturas que apresentam diâmetros nanométricos e comprimentos da ordem de micrômetros (Figura 2) conduzindo a sistemas eletrônicos unidimensionais. Esses nanofios semicondutores são, em geral, crescidos através da técnica de vapor-líquido-sólido (VLS – *Vapour-Liquid-Solid*) conforme ilustrado na Figura 3. Nessa técnica nanopartículas metálicas são depositadas em um substrato aquecido em meio a um vapor de semicondutores e passam a atuar como catalisador. O vapor difunde-se sobre o substrato sendo preferencialmente absorvido pelas partículas metálicas formando uma liga líquida eutética. Após saturação o material vai depositando-se sobre o substrato formando um nanofio na região abaixo da liga.

Uma vantagem de nanofios semicondutores quando comparado aos nanotubos de carbono, reside no controle de suas propriedades, visto que em nanotubos de carbono o caráter metálico ou semicondutor é definido a partir da quiralidade do tubo, a qual ainda não pode ser controlada experimentalmente. Técnicas de crescimento de heterojunções e/ou super-redes de nanofios semicondutores são hoje bem estabelecidas. Junções p-n e heteroestruturas podem ser formadas a partir destes fios, os quais podem ser utilizados como fotoemissores e fotodetectores em cristais fotônicos (CHIQUITO, A. J. et al, 2004).

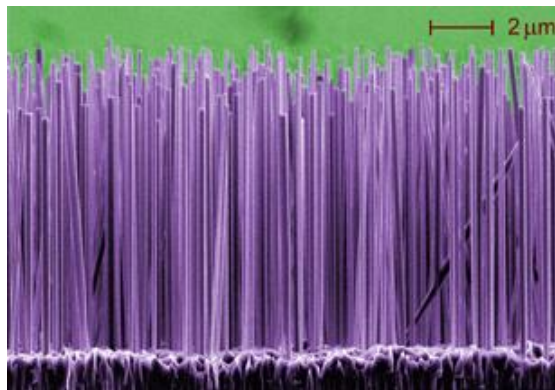


Figura 2 – Nanofios semicondutores de nitreto de gálio, crescidos sobre um substrato de silício, mostrados por microscopia eletrônica (SCHLAGER, J. B. et al, 2006).

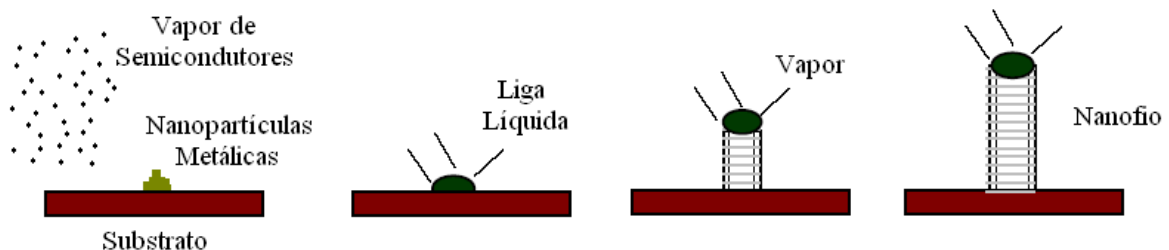


Figura 3 – Representação esquemática da técnica de vapor-líquido-sólido (NANOWIRES. In: II Physikalisches).

A utilização de nanofios semicondutores na fabricação de dispositivos e circuitos abre espaço para diversas aplicações na nanoeletrônica e na fotônica (LIEBER, C. M., 2001). A união de alguns nanofios permite a obtenção de LEDs (*Light-Emitting Diodes*) sofisticados (DUAN, X. F. et al, 2001). Propriedades medidas em nanofios individuais como fotoluminescência, transporte elétrico e eletroluminescência sugerem um alto potencial para aplicações (GUDIENSEN, M. S. et al, 2002).

Nanofios de GaAs e AlAs, assim como as heteroestruturas formadas por camadas de GaAs e AlAs podem ser crescidas pela técnica de vapor-líquido-sólido (IHN, S.-G. et al, 2006) e através de epitaxia de fase vapor de metais orgânicos (MOVPE – *Metal - Organic*

Vapour Phase Epitaxy) (MEINECKE, Ch. et al, 2007). Também nanofios de AlGaAs com crescimento auto-dirigido e estrutura do tipo *core-shell* (composição variando radialmente) foram crescidos, visando aplicações óticas na faixa do visível (CHEN, C. et al, 2007). Técnicas de varredura como, microscopia de tunelamento (STM – *Scanning Tunneling Microscopy*) foram ainda empregadas no estudo de caracterização de heteroestruturas de nanofios de GaAs/AlGaAs (OUATTARA, L. et al, 2007).

Nesse trabalho realizou-se cálculos de primeiros princípios para o estudo de nanofios de GaAs, AlAs e ligas AlGaAs . Tais estudos são complementares a estudos experimentais e permitem obter resultados que são ou inacessíveis experimentalmente ou que requerem um investimento material e temporal muito grande.

Utilizou-se a Teoria do Funcional da Densidade (DFT – *Density Functional Theory*) (HOHENBERG, P. et al, 1964), que permite, através da solução das equações de Kohn-Sham (KOHN, W. et al, 1965), obter as propriedades eletrônicas e estruturais dos nanofios de GaAs, AlAs, suas ligas e sua heterojunção. Realizaram-se inicialmente testes de confiabilidade referentes aos pseudopotenciais (descrito no capítulo 3) que foram utilizados nos cálculos para os elementos arsênio, gálio e alumínio.

Uma vez testada a metodologia, determinou-se: (1) a variação do *band gap* (banda proibida) com a redução na dimensionalidade, para o caso dos nanofios de GaAs e AlAs puros e para o caso dos cristais de GaAs e AlAs puros; (2) variação do *band gap* com a composição dos nanofios: AlGaAs e (3) o *band offset* da heterojunção GaAs/AlAs para as fases de *bulk* e para o caso dos nanofios, obtendo o tipo de alinhamento de bandas e os valores do *band offset* de valência (VBO – *Valence Band Offset*) para ambos os casos.

O capítulo 2 (Fundamentação Teórica) faz uma breve revisão de conceitos básicos relacionados à física do estado sólido. O capítulo 3 (Métodos de Cálculo) apresenta a metodologia utilizada para os cálculos de simulação. O capítulo 4 apresenta os resultados. O capítulo 5 contém as conclusões deste trabalho.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Sólidos

O estado físico da matéria é o resultado do equilíbrio entre dois fatores: as forças interatômicas (ou intermoleculares), que tendem a estabelecer a coesão, e as vibrações atômicas (ou moleculares), que tendem a estabelecer a desordem molecular. Quando as forças prevalecem sobre as vibrações, a matéria encontra-se no estado sólido. Fundamentalmente, o que distingue o estado sólido das fases líquido e gasosa é o fato de que nos sólidos os átomos oscilam em torno de posições fixas de equilíbrio. A distribuição espacial destas posições confere aos sólidos uma estrutura regular e serve de critério para classificá-lo em cristalino, policristalino ou amorfo.

A repetição infinita de uma mesma estrutura elementar dá origem ao que chamamos de cristal ideal. Nosso interesse nesse estudo restringiu-se ao caso de sólidos cristalinos, onde os átomos (ou moléculas) ocupam posições regularmente distribuídas no espaço, o que dá origem a uma rede regular que é chamada de rede cristalina. A estrutura de todos os cristais pode ser descrita em termos de uma rede com um grupo de átomos (base) ligados a cada ponto da rede.

A ordem característica do estado cristalino consiste no arranjo periódico dos átomos ou moléculas. A especificação desse arranjo se dá pela simetria translacional e pelo conceito de rede de Bravais. A rede de Bravais consiste de um arranjo infinito de pontos discretos, no espaço, com simetria translacional. Os pontos da rede de Bravais são definidos por vetores da forma:

$$\vec{T} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c} \quad (01)$$

onde \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} são os chamados vetores da rede, sendo quaisquer três vetores não coplanares, e n_1 , n_2 , n_3 são números inteiros com \vec{T} representando uma translação. Ou seja, quaisquer dois pontos da rede de Bravais estão correlacionados por uma expressão da forma: $\vec{r}' = \vec{r} + \vec{T}$.

Um cristal pode ser imaginado como uma coleção de células unitárias sobrepostas e preenchendo todo o espaço disponível. Se a célula unitária contiver o menor volume possível (geralmente correspondente a um ponto apenas da rede de Bravais) então ela é denominada de célula primitiva. Uma célula unitária não primitiva ou convencional pode conter mais do que um ponto da rede de Bravais.

A estrutura cristalina (ou rede cristalina) é formada pela rede de Bravais mais o conjunto de átomos ou moléculas associado a cada ponto dessa rede. Existem 14 tipos diferentes de redes de Bravais em três dimensões compreendendo 32 classes de simetria e 7 sistemas cristalográficos: cúbico, hexagonal, tetragonal, ortorrômbico, trigonal, monoclinico e triclinico (KITTEL, C., 2004).

Consideremos uma rede de Bravais definida pelo conjunto de todas as suas translações \vec{T} . Uma onda plana $e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})}$ com um vetor de onda \vec{k} arbitrário só terá a periodicidade dessa rede de Bravais para certos valores de k . No caso de uma rede bidimensional, com vetores de base ortogonais, como mostra a Figura 4, as ondas planas que se propagam na direção de \vec{a} e que tem a periodicidade da rede terão vetores de onda da forma $\vec{k} = \frac{2\pi}{a} n \hat{e}_x$ sendo n um número inteiro.

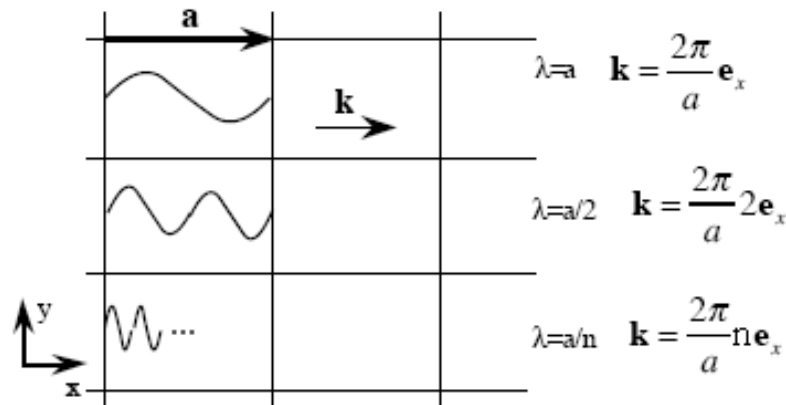


Figura 4 – Rede de Bravais bidimensional com vetores base ortogonais.

As ondas planas que se propagarem na direção dos outros vetores base terão formas correspondentes: $\vec{k}_2 = \frac{2\pi}{b} n' \hat{e}_y$ e $\vec{k}_3 = \frac{2\pi}{c} n'' \hat{e}_z$. Isso leva a definição de um espaço que pode

ser denominado de espaço recíproco, com vetores base da forma: $\vec{g}_1 = \frac{2\pi}{a} \hat{e}_x$, $\vec{g}_2 = \frac{2\pi}{b} \hat{e}_y$, e

$\vec{g}_3 = \frac{2\pi}{c} \hat{e}_z$. Esses vetores base e suas translações, que são da forma: $\vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$ com h, k, l inteiros, geram uma rede de Bravais, chamada de rede recíproca. Se os vetores base não forem ortogonais, os vetores base do espaço recíproco terão, no entanto, uma forma mais complexa. Mas, mesmo no caso geral, de vetores base não ortogonais, terá que ser seguida a condição:

$$e^{i\vec{G} \cdot (\vec{r} + \vec{T})} = e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (02)$$

Uma vez que as ondas planas devem ter a periodicidade da rede, temos que:

$$e^{i\vec{G} \cdot \vec{T}} = 1 \quad (03)$$

Os vetores que definem os eixos da rede recíproca são dados por:

$$\vec{g}_1 = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}}, \quad \vec{g}_2 = 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} \quad \text{e} \quad \vec{g}_3 = 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}}. \quad (04)$$

A estrutura cristalina de interesse para esse trabalho possui como forma mais estável a fase *zinc blend* (blenda de zinco). Consistindo de duas redes fcc (rede cúbica de face centrada) interpenetradas, deslocadas de $\frac{a}{4}$ na direção [111], com sua base consistindo de um átomo em $(0, 0, 0)$ e outro de diferente tipo em $a(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ onde a é o parâmetro de rede da estrutura. Cada átomo nesta estrutura é ligado tetraedricamente com quatro átomos de outro tipo, mostrado na Figura 5:

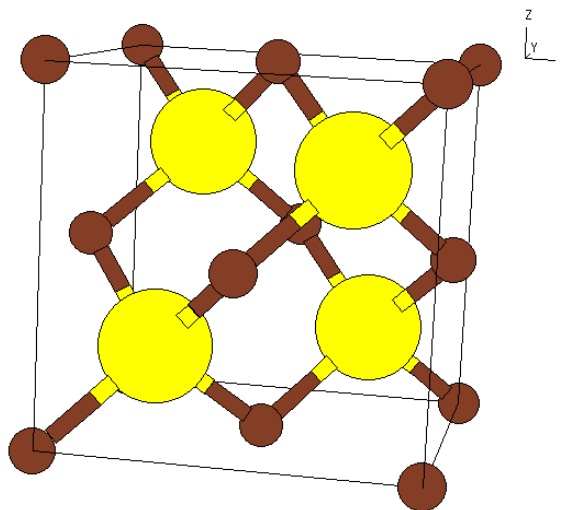


Figura 5 – Estrutura de rede *zinc blend* formada por ligas binárias dos materiais III-V (WYCKOFF, R. W. G. 1963).

2.2 Modelos Físicos de Estruturas Eletrônicas em Sólidos

A partir do estudo da estrutura eletrônica de um sólido pode-se determinar suas propriedades, sejam elas eletrônicas, óticas ou magnéticas. Embora a mecânica quântica possibilite o cálculo das propriedades de qualquer molécula ou cristal a partir da equação de Schroedinger, uma solução exata desta equação para sistemas multieletrônicos não é possível.

É necessário então introduzir-se modelos que reduzam a complexidade matemática envolvida a partir de aproximações e que permitam determinar as propriedades eletrônicas nos sólidos.

Fazendo uso da teoria cinética dos gases Drude, em 1900, elaborou o Modelo de Elétrons Livres que constituiu uma primeira tentativa para se explicar as propriedades de condução em metais. O modelo consistia em tratar os elétrons de valência como partículas clássicas que se movimentariam livremente com uma dada energia cinética média e que sofreriam colisões com os íons do cristal num dado tempo médio conhecido como tempo de relaxação. Drude utilizou a estatística de Maxwell-Boltzmann para determinar as propriedades elétricas e térmicas do gás de elétrons. Esta estatística prediz uma contribuição de $\frac{3}{2}k_B$ (onde k_B é a constante de Boltzmann) por elétron ao calor específico, o que está em total desacordo com os resultados experimentais. Só ocorreu uma justificativa dessa discrepância com Sommerfeld, que utilizando o princípio da exclusão de Pauli, propôs a utilização da estatística de Fermi-Dirac. Em seu modelo Sommerfeld ignora os orbitais atômicos e os elétrons são associados a funções de onda e se movem livremente pelo sólido, experimentando um potencial eletrostático constante ao longo de todo o seu volume.

A aplicação da equação de Schroedinger para um elétron nesse modelo assemelha-se ao problema de uma partícula em um poço de potencial. As energias permitidas são quantizadas. Esse problema é simplificado a partir da associação, a cada estado, de vetores de onda \vec{k} no espaço recíproco.

Dada uma estrutura cristalina qualquer esta terá a si associada uma rede de Bravais (espaço real) e uma rede recíproca (espaço recíproco, com dimensões iguais ao inverso do comprimento). Poderíamos dizer que o padrão de difração de um cristal corresponde a um mapa da sua rede recíproca, enquanto que uma imagem microscópica corresponderia a um mapa da sua rede cristalina. As distribuições eletrônicas são iguais para planos de uma mesma família de planos cristalinos especificados pelos seus índices de Miller ($h k l$) em uma

determinada rede cristalina. Conseqüentemente, podem ser representados por um único ponto na rede recíproca determinado por um vetor de onda \vec{k} , com módulo proporcional ao momento dos elétrons e conseqüentemente a sua energia. No espaço recíproco, os conjuntos de funções de onda representando estados de energia degenerados são representados por vetores de onda de mesmo módulo, assim, as superfícies isoenergéticas no modelo de elétrons livres são esferas centradas na origem com raio dado pelo módulo de \vec{k} , que é proporcional à energia. Dessa forma, de acordo com o modelo de Sommerfeld (SINGLETON, J., 2001) o número de estados acessíveis aos elétrons (que Sommerfeld passou a tratar como sendo férmions) em um sistema tridimensional é dado por:

$$N = \left(\frac{1}{2\pi} \right)^3 V_{k3} V_{r3} \quad (05)$$

onde V_{k3} e V_{r3} são os respectivos volumes no espaço recíproco e no espaço real. A energia do sistema é dada por:

$$E(k) = \frac{p^2}{2m_e} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \quad (06)$$

Para uma temperatura $T = 0 K$ os elétrons ocuparão os níveis acessíveis em um metal em ordem crescente de energia. Como a energia está diretamente associada ao módulo do vetor de onda \vec{k} os elétrons ocuparão níveis de energia crescentes em \vec{k} dentro de uma esfera no espaço recíproco. Assim os N elétrons do sistema irão ocupar os estados eletrônicos dentro de uma esfera no espaço recíproco de volume $(4/3)\pi k_F^3$, onde k_F é o vetor de onda de Fermi, e corresponde ao estado preenchido com maior valor de \vec{k} . Substituindo essa expressão do volume no espaço recíproco (V_{k3}) na expressão de N , chega-se a:

$$N = \frac{1}{3\pi^2} k_F^3 V_{r3} \quad (07)$$

Definindo a densidade eletrônica como $n = N/V$ teremos que k_F é o raio da esfera de Fermi, dado por:

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3} \quad (08)$$

Os níveis ocupados de maior energia corresponderão aos elétrons na superfície da esfera de Fermi, e terão sua energia dada por:

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2 n)^{2/3} \quad (09)$$

O termo acima é conhecido como energia de Fermi.

Para temperaturas diferentes de zero a ocupação eletrônica dos níveis do sistema obedecerá a distribuição de Fermi-Dirac:

$$f_D(E,T) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} + 1} \quad (10)$$

onde μ é o potencial químico também chamado de nível de Fermi. A energia do nível de Fermi corresponde aquela em que a ocupação é de 50%.

Aplicando esse modelo a um sólido, considerando uma caixa tridimensional de dimensões macroscópicas teremos que os níveis acessíveis aos elétrons terão energias muito próximas e darão origem a bandas de estados permitidos. O preenchimento destas bandas de energia segue o processo “aufbau” (AUFBAU PRINCIPLE. In: Wikipédia), onde os níveis são preenchidos em ordem crescente de energia, respeitando-se o princípio de exclusão de Pauli. Para a energia dos estados mais energéticos dá-se o nome de energia de Fermi. A superfície esférica contendo tais níveis é a superfície de Fermi, que pode ser considerada ou que pode ser vista como uma fronteira entre estados ocupados e desocupados.

Diferentemente do Modelo de Sommerfeld um cristal real apresenta um potencial periódico. A periodicidade do cristal, que no espaço real é caracterizada por um comprimento a chamado de parâmetro de rede, dará origem aos padrões de difração de Bragg em experimentos de espalhamento de raio X. Os feixes difratados num experimento de difração de raio X terão valores de \vec{k} que serão múltiplos de $\pm \pi/a$. Para esses valores de \vec{k} ocorre a condição de difração de Bragg e não ocorre propagação no cristal, já que o feixe é continuamente difratado no sólido. A consequência do espalhamento de Bragg é que haverá certas faixas de energia para os quais níveis eletrônicos não serão acessíveis. Nesse sentido, a distribuição de estados de energia em função de \vec{k} para o modelo de elétrons livre é afetada com a imposição do potencial periódico, como mostra a Figura 6 abaixo:

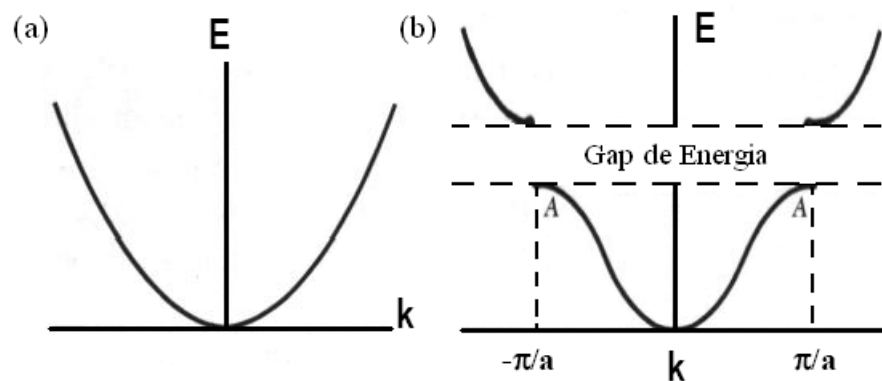


Figura 6 – (a) Figura que representa a curva $E(\vec{k})$ para o modelo de elétrons quase-livres e (b) figura que representa o elétron sob o potencial periódico.

Na parte (b) da Figura 6 observamos as bandas de energia (contínuos de energia) separadas pelas bandas proibidas (*band gaps*). A periodicidade do cristal faz com que os níveis de energia se repitam a cada período. No gráfico dado pela figura 6 o espaço correspondente a um período no espaço recíproco será dado pela região compreendida por um período $-\pi/a$ a π/a . Esse espaço generalizado para três dimensões corresponde a uma célula unitária primitiva no espaço recíproco conhecida pelo nome de 1° Zona de Brillouin. As bandas proibidas podem surgir para diferentes valores de \vec{k} , logo a forma da zona de Brillouin no espaço recíproco dependerá exclusivamente da rede de Bravais.

A existência de bandas proibidas separando os estados eletrônicos ocupados dos desocupados é uma característica de sólidos semicondutores ou isolantes. Sistemas metálicos terão um contínuo de energia permitida entre estados ocupados e desocupados. Assim vemos que o modelo de Sommerfeld que não prevê bandas proibidas de energia falha na explicação de sólidos semicondutores e isolantes. O efeito do potencial periódico sobre a distribuição energética dos elétrons livres é a separação dos estados energéticos em bandas permitidas e proibidas.

O modelo conhecido como Teoria de Bandas, diferentemente do modelo de Sommerfeld, nos permite prever que sólidos com bandas semipreenchidas apresentarão a energia de Fermi no interior de uma banda permitida e, portanto, sob aplicação de um campo elétrico responderão com a condução de corrente. Em contrapartida, materiais apresentando uma banda proibida podem separar uma banda menos energética completamente ocupada (banda de valência) de uma banda mais energética completamente vazia (banda de condução), a $T = 0 K$, comportando-se como isolantes. É um comportamento esperado já que não existem estados de energia desocupados imediatamente acima do nível de Fermi.

Para semicondutores a condutividade elétrica, ao contrário dos condutores normais, aumenta com a temperatura. Temos dois tipos de semicondutores, os intrínsecos e os extrínsecos. Os intrínsecos são substâncias puras, sem qualquer tipo de impureza, e que, a $T = 0 K$, comportam-se como isolantes. Quando $T \neq 0 K$, existem níveis de energia na banda de condução ocupados por elétrons excitados e níveis de energia na banda de valência desocupados (de onde provieram esses elétrons). Quanto maior a temperatura, mais níveis na banda de condução estarão ocupados e mais níveis na banda de valência estarão desocupados. Para cada elétron na banda de condução haverá uma lacuna (nível de energia vazio) na banda de valência. Essas lacunas, quando da aplicação de um campo elétrico, movem-se no mesmo sentido como se fossem cargas positivas. Quando um elétron passa da banda de valência para a banda de condução, por excitação térmica ou absorção de um fóton, há a criação de um buraco (lacuna) na banda de valência e tanto elétrons (na banda de condução) como buracos (na banda de valência) contribuem para a condução da corrente elétrica. Os semicondutores extrínsecos (ou dopados) apresentam impurezas ou dopagens. A dopagem desses semicondutores extrínsecos pode ser do tipo n ou do tipo p . Quando um semicondutor extrínseco possui níveis doadores ele é chamado de semicondutor tipo n , já que os elétrons desse nível podem ser facilmente excitados para níveis da banda de condução. Quando o semicondutor possui níveis aceitadores, os buracos desse nível serão facilmente excitados para a banda de valência, esses semicondutores são chamados de semicondutores tipo p . Nos semicondutores extrínsecos a condutividade varia menos com a temperatura do que nos semicondutores intrínsecos. É a concentração de portadores que determina a condutividade para os semicondutores extrínsecos.

3 MÉTODOS DE CÁLCULO

Para explicar e prever as propriedades óticas, elétricas e estruturais dos sólidos a partir de apenas seus constituintes atômicos, vários métodos foram desenvolvidos ao longo dos tempos. A busca pela resposta da questão “o que os 10^{23} elétrons/cm³ estão fazendo no material?” é dada pela solução da equação de Schroedinger (com a inclusão de efeitos relativísticos ou não, dependendo da importância dos mesmos). Porém a solução exata da equação de Schroedinger para sistemas com mais de um elétron é impossível. A equação de Schroedinger independente do tempo é dada por:

$$\hat{H}\Phi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Phi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (11)$$

onde o Hamiltoniano é:

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) = \hat{T}_n(\vec{R}) + \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{n-e}(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{V}_{e-e}(\vec{r}) + \hat{V}_{n-n}(\vec{R}) \quad (12)$$

O termo do lado esquerdo da equação (12) representa o Hamiltoniano de Schroedinger de muitos corpos, ele é dado em termos das coordenadas eletrônicas (\vec{r}) e das coordenadas nucleares (\vec{R}). O primeiro termo do lado direito da expressão (12) é a energia cinética dos M núcleos do sistema:

$$\hat{T}_n(\vec{R}) = \sum_{\alpha=1}^M \frac{(-i\hbar\nabla_{\vec{R}\alpha})^2}{2M_\alpha} \quad (13)$$

com

$$\nabla_{\vec{R}\alpha} = \frac{\partial}{\partial \vec{R}\alpha} \quad (14)$$

O segundo termo da expressão (12) é a energia cinética dos N elétrons:

$$\hat{T}_e(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \frac{(-i\hbar\nabla_i)^2}{2m} \quad (15)$$

com

$$\nabla_i = \nabla_{r_i} \quad (16)$$

e r_i sendo a posição do elétron i .

O terceiro termo da expressão (12) representa a interação elétron-núcleo:

$$\hat{V}_{n-e}(\vec{r}, \vec{R}) = -\sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_{\alpha} e^2}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{r}_i|} \quad (17)$$

O quarto termo da expressão (12) representa a interação elétron-elétron:

$$\hat{V}_{e-e}(\vec{r}) = \sum_{i<j=1}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (18)$$

E o quinto termo da expressão (12) representa a interação núcleo-núcleo:

$$\hat{V}_{n-n}(\vec{R}) = \sum_{\alpha<\beta=1}^M \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} \quad (19)$$

Cabe mencionar que efeitos envolvendo a temperatura são desprezados, ou seja, utilizou-se a aproximação de que o sistema encontra-se em temperatura nula.

Como dito anteriormente a solução exata da equação de Schroedinger (11) é impossível devido a sua complexidade. É um problema de muitos corpos sem solução analítica. Logo, deve-se recorrer a algumas aproximações para o Hamiltoniano (12).

3.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

A primeira aproximação realizada é justamente o desacoplamento entre a parte eletrônica e a parte dos caroços nucleares, conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer (aproximação adiabática). Esta aproximação baseia-se no fato dos núcleos possuírem massas muito maiores que os elétrons. Dessa forma, a velocidade dos elétrons é maior que a dos núcleos e pode-se então supor que os primeiros reagem instantaneamente aos movimentos dos segundos, ou seja, para cada configuração iônica particular temos os elétrons em seu estado fundamental. O problema da parte eletrônica é tratado considerando-se os núcleos como fixos, e o problema de muitos corpos se reduz à resolução da dinâmica eletrônica.

O Hamiltoniano dado pela expressão (12) é aproximado por:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (20)$$

pois, $\hat{T}_n = 0$ e $\hat{V}_{n-n} = cons.$

Matematicamente a aproximação de Born-Oppenheimer permite escrever a função de onda de muitos corpos como um produto das funções de onda dos núcleos pela função de onda dos elétrons da seguinte forma:

$$\Phi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi^n(\vec{R})\psi^e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (21)$$

As coordenadas nucleares não são variáveis, mas sim parâmetros para a função de onda eletrônica.

A equação de Schroedinger para a parte eletrônica pode ser escrita por:

$$\hat{H}_e \psi^e(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_k; \vec{r}_1 \sigma_1, \dots, \vec{r}_N \sigma_N) = E_k(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_k) \psi^e(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_k; \vec{r}_1 \sigma_1, \dots, \vec{r}_N \sigma_N) \quad (22)$$

onde os R_i são parâmetros.

Desta primeira aproximação obtém-se um problema quântico de muitos corpos que é mais simples que o original, no entanto a solução ainda é muito difícil devido ao termo de interação elétron-elétron. Deve-se então introduzir aproximações que permitam resolver o problema de muitos elétrons acoplados. Uma dessas aproximações é a aproximação de Hartree-Fock (H-F) em que a função de onda eletrônica do sistema é escrita como um produto antisimétrico dos orbitais de um elétron, também conhecida como determinante de Slater.

A aproximação de Hartree-Fock transforma o problema de n elétrons em n problemas de um elétron. A adoção do formalismo de H-F despreza completamente a correlação eletrônica e faz surgir um termo de troca não-local que dificulta muito os cálculos numéricos. Métodos pós Hartree-Fock como a interação de configurações, por exemplo, buscam corrigir as deficiências desse método. Esses procedimentos todavia, são computacionalmente muito custosos. Os métodos mais empregados na atualidade para a solução do problema eletrônico são aqueles baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT – *Density Functional Theory*).

3.2 Teoria do Funcional da Densidade

Na DFT (HOHENBERG, P. et al, 1964; KOHN W. et al, 1965) a quantidade fundamental é a densidade eletrônica do sistema, em detrimento da função de onda multieletrônica. Enquanto a função de onda necessita de N variáveis para a sua descrição, a densidade é uma função real de uma única variável espacial.

Hohenberg e Kohn mostraram que existe uma relação unívoca entre a densidade eletrônica do estado fundamental e o potencial externo no qual os elétrons residem. A cada potencial estará associada uma única densidade eletrônica.

Dentro da DFT a energia total pode ser escrita como um funcional da densidade:

$$E[\rho] = T[\rho] + V[\rho] + U_{ee}[\rho] \quad (23)$$

onde o primeiro termo do lado esquerdo é a energia cinética dos elétrons não interagentes, o segundo termo é o potencial de Hartree e o terceiro termo é a energia de repulsão elétron-elétron.

A densidade eletrônica está sujeita ao vínculo da conservação da carga do sistema:

$$\int d\vec{r} \rho(\vec{r}) = N_e \quad (24)$$

onde N_e é o número total de elétrons.

O estabelecimento da DFT deu-se em 1964 com Hohenberg e Kohn através de dois teoremas:

1º Teorema: Existe uma correspondência unívoca entre a densidade $\rho(\vec{r})$ do estado fundamental do sistema de muitos elétrons e o potencial externo V_{ext} . Conseqüentemente a energia do estado fundamental é um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental.

Demonstração: supõe-se que dois potenciais externos diferentes, $v(\vec{r})$ e $v'(\vec{r})$ (correspondentes aos Hamiltonianos H e H' com as funções de onda do estado fundamental φ e φ' , respectivamente), levam a mesma densidade $\rho(\vec{r})$ para o estado fundamental. Temos assim que:

$$\langle \varphi | H | \varphi \rangle = E_0 \quad \text{e} \quad \langle \varphi' | H' | \varphi' \rangle = E'_0 \quad (25)$$

Logo,

$$\langle \varphi | H | \varphi \rangle = E_0 < \langle \varphi' | H | \varphi' \rangle = \langle \varphi' | H | \varphi' \rangle + \langle \varphi' | H - H' | \varphi' \rangle \quad (26)$$

$$\langle \varphi' | H | \varphi' \rangle + \langle \varphi' | H - H' | \varphi' \rangle = E'_0 + \int \rho(\vec{r}) [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] d\vec{r} \quad (27)$$

Por outro lado temos:

$$\langle \varphi' | H' | \varphi' \rangle = E'_0 < \langle \varphi | H' | \varphi \rangle = \langle \varphi | H | \varphi \rangle + \langle \varphi | H' - H | \varphi \rangle \quad (28)$$

$$\langle \varphi | H | \varphi \rangle + \langle \varphi | H' - H | \varphi \rangle = E_0 - \int \rho(\vec{r}) [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] d\vec{r} \quad (29)$$

Resumindo:

$$E_0 < E'_0 + \int \rho(\vec{r}) [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] d\vec{r} \quad (30)$$

$$E'_0 < E_0 - \int \rho(\vec{r})[v(\vec{r}) - v'(\vec{r})]d\vec{r} \quad (31)$$

Somando as duas equações acima:

$$(E_0 + E'_0) < (E_0 + E'_0) \quad (32)$$

Que é um absurdo! Desse modo, dois potenciais externos diferentes não podem corresponder a mesma densidade. Assim, $v(\vec{r})$ é funcional único de $\rho(\vec{r})$.

2º Teorema: A energia do estado fundamental obedece a um princípio variacional e é mínima para a densidade $\rho(\vec{r})$ correta. O funcional da energia total do estado fundamental $H[\rho] = E_{V_{ext}}$ é da forma:

$$E_{V_{ext}}[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} \quad (33)$$

onde $F_{HK}[\rho]$ é o funcional da densidade de Hohenberg - Kohn e é universal. A energia proveniente do potencial externo $E_{V_{ext}}[\rho]$ atinge seu valor mínimo (igual a energia do estado fundamental) para a verdadeira densidade do estado fundamental correspondente a V_{ext} , ou seja:

$$E_{V_{ext}}[\rho_0] \leq E_{V_{ext}}[\rho'] \quad (34)$$

Restrito a condição:

$$N[\rho] = \int \rho(\vec{r})d\vec{r} = N \quad (35)$$

A energia calculada para qualquer densidade ρ' que não a densidade do estado fundamental sempre será maior ou igual a energia do estado fundamental.

Há um número infinito de possíveis densidades, mas apenas uma a do estado fundamental (correspondente ao potencial externo V_{ext}) é a densidade que minimiza $E_{V_{ext}}[\rho]$. Quando $E_{V_{ext}}[\rho]$ for avaliado para a densidade ρ correspondente a um particular V_{ext} dará a energia do estado fundamental. O funcional da densidade $F_{HK}[\rho]$ é universal, pois contém a mesma forma funcional para todos os sistemas eletrônicos.

A equação (33) pode ser reescrita como (KOHN, W. et al, 1965):

$$E[\rho] = \int d\vec{r} \rho(\vec{r})v(\vec{r}) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + G[\rho] \quad (36)$$

onde o segundo termo do lado direito é a energia devido a interação Coulombiana clássica entre os elétrons e $G[\rho]$ é um funcional universal da densidade e será escrito como:

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (37)$$

onde $T_s[\rho]$ é a energia cinética dos elétrons não interagentes e $E_{xc}[\rho]$ é a energia de troca e correlação do sistema interagente.

Minimizando a expressão (36) em relação a densidade eletrônica obtém-se:

$$\int \delta\rho(\vec{r}) \left\{ \xi(\vec{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta\rho(\vec{r})} + \mu_{xc}(\rho(\vec{r})) \right\} d\vec{r} = 0 \quad (38)$$

com

$$\xi(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (39)$$

e

$$\mu_{xc}(\rho) = d(\rho \varepsilon_{xc}(\rho)) / d\rho \quad (40)$$

é o potencial de troca e correlação do gás de elétrons uniforme de densidade ρ . A equação (38) acima mostra que a densidade eletrônica que minimiza o funcional da energia de H-K pode ser encontrada a partir dos zeros do operador que aparece no integrando dessa equação. Determinar os zeros da equação (38) é equivalente a resolver a equação de partícula única dada por:

$$\{-1/2\nabla^2 + [\xi(\vec{r}) + \mu_{xc}(\rho(\vec{r}))]\} \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i \quad (41)$$

e tomando

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i|^2 \quad (42)$$

onde N é o número de elétrons. As equações (41) e (42) constituem as equações de Kohn-Sham.

As equações de (39) a (42) podem ser resolvidas autoconsistentemente: parte-se assumindo uma $\rho(\vec{r})$, daí constrói-se uma ξ de (39) e μ_{xc} de (40), acha-se uma nova densidade $\rho(\vec{r})$ de (41) e (42).

A energia total do estado fundamental será dada por:

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int \rho(\vec{r}) [\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) - \mu_{xc}(\rho(\vec{r}))] d\vec{r} \quad (43)$$

A maior fonte de erro na DFT é a natureza aproximada do funcional de troca e correlação, uma vez que a expressão exata desse funcional não é conhecida. Entre as aproximações utilizadas estão a aproximação da densidade local (LDA – *Local Density Approximation*) e os vários tipos de aproximação do gradiente generalizado (GGA – *Generalized Gradient Approximation*).

Na LDA a energia de troca e correlação é descrita por:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{ho}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (44)$$

onde $\rho(\vec{r})$ é a densidade eletrônica no ponto \vec{r} e ε_{xc}^{ho} é a densidade de energia de troca e correlação de um gás de elétrons homogêneo. Dentro da aproximação LDA, a densidade de energia de troca e correlação é determinada a partir do valor da densidade eletrônica em cada ponto \vec{r} .

Sistemas onde a densidade eletrônica é aproximadamente uniforme são bem descritos pela aproximação LDA. Já para os casos em que a densidade eletrônica não pode ser bem descrita por um modelo homogêneo utiliza-se a aproximação GGA, que leva em consideração não somente o valor da densidade eletrônica no ponto \vec{r} , mas também o gradiente da densidade eletrônica no ponto \vec{r} , onde a densidade de energia de troca e correlação está sendo calculada.

Para a solução das equações de K-S utilizou-se o método do pseudopotencial que substitui o potencial real sentido pelos elétrons de valência por um potencial suave resultante das contribuições do núcleo atômico e dos elétrons do caroço iônico.

3.3 Pseudopotenciais

A configuração de um átomo pode ser pensada como possuindo um núcleo atômico no centro, circundado por uma nuvem de elétrons de caroço que são fortemente ligados ao núcleo, e mais externamente, tem-se os elétrons de valência. Como estes últimos estão menos ligados ao núcleo atômico, as ligações químicas e as propriedades físicas são quase que somente dependentes deles.

Desse modo, seria interessante poder-se considerar apenas os elétrons de valência na descrição de um cristal o que simplificaria os cálculos necessários. O método do pseudopotencial permite reduzir a complexidade envolvida com o cálculo da estrutura eletrônica dos materiais, uma vez que remove do problema a descrição explícita dos elétrons do caroço iônico.

Este método teve origem com a aproximação das ondas planas ortogonalizadas (OPW – *Orthogonalized Plane Waves*), em 1940 com Herring (HERRING, C., 1940). Originalmente os pseudopotenciais foram introduzidos para simplificar os cálculos de estrutura eletrônica, substituindo os elétrons de caroço e o forte potencial iônico por um pseudopotencial atuando

em pseudofunções de onda de valência. Herring utilizou como funções base um conjunto de ondas planas.

Para manter a ortogonalidade com as funções de onda dos elétrons da região do caroço, as funções de onda dos elétrons de valência devem oscilar fortemente nessa região. Dessa forma, seriam necessárias muitas ondas planas para essa descrição, ou seja, uma representação por ondas planas seria custosa. Somente com a teoria dos pseudopotenciais o uso de ondas planas tornou-se possível.

Phillips e Kleinman em 1959 (PHILLIPS, J. C. et al, 1959) mostraram que as OPWs de Herring, podiam ser obtidas de um potencial repulsivo que cancelaria em parte o potencial nuclear e levaria a um pseudopotencial mais fraco. Eles propuseram a seguinte função de onda:

$$|\psi\rangle = |\phi\rangle + \sum_c b_c |\phi_c\rangle \quad (45)$$

Que tem uma parte suave ϕ , que é a pseudofunção de onda (podendo ser expandida em ondas planas) mais uma parte de caroço ϕ_c (que pode ser expandida em estados do caroço). Substituindo na equação de Schroedinger chega-se a uma expressão para o termo V_{PS} que é o pseudopotencial (Teorema do Cancelamento de Phillips) (PHILLIPS, J. C. et al, 1959).

O método OPW fornece um pseudopotencial de caroço duro (com forte repulsão na origem) e também com alguns problemas referentes à normalização. Visando remediar esses problemas introduziram-se uma família de pseudopotenciais independentes da energia, os pseudopotenciais de norma conservada (HAMANN, D. R. et al, 1979). Eles possuem as seguintes propriedades:

- 1) os autovalores dos orbitais de valência obtidos com o uso do pseudopotencial devem ser iguais aos obtidos considerando-se todos os elétrons;
- 2) a pseudofunção de onda deve ser idêntica a função de todos os elétrons além do raio de caroço iônico;
- 3) a carga dentro do caroço iônico deve ser igual tanto para a pseudofunção como para a função de onda de todos os elétrons, e
- 4) o pseudopotencial continua a ser aplicável mesmo em situações diferentes do caso atômico (transferibilidade).

Felizmente, sabe-se que o caroço iônico, a região formada pelos núcleos e os elétrons mais internos, são pouco influenciados pelo ambiente que os cercam, sendo os elétrons de

valência os responsáveis pelas interações químicas e pelas propriedades físicas de um sólido ou molécula.

Os elétrons de valência estão sujeitos a um potencial mais fraco e as funções de onda que representam seus orbitais se aproximam de ondas planas. Dessa forma, os estados dos elétrons do caroço podem ser assumidos como fixos e um pseudopotencial pode ser construído para cada espécie atômica, o qual leva em conta os efeitos dos núcleos e dos elétrons do caroço. As pseudofunções de onda correspondentes a esse potencial modificado não exibem as rápidas oscilações das funções de onda verdadeiras, reduzindo enormemente o número de ondas planas necessárias para sua representação.

Um pseudopotencial é construído de forma que ele seja mais suave e continue reproduzindo o potencial coulombiano verdadeiro a partir de um dado raio, chamado de raio do caroço. Similarmente, cada pseudofunção de onda deve “casar” (coincidir) com a função de onda correspondente além do raio do caroço, ilustra-se esses fatos com a Figura 7. As funções de onda de valência, que oscilam muito na região do caroço são substituídas por uma pseudofunção de onda sem nós, suave na região do caroço e idêntica à função de onda de todos os elétrons na região de valência.

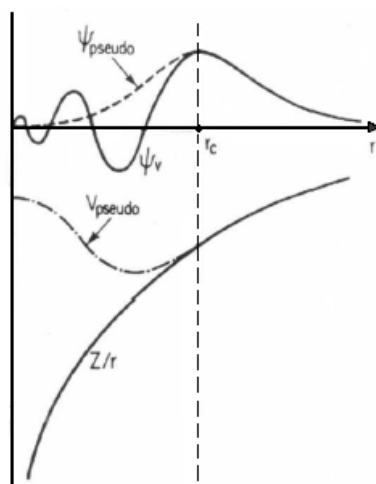


Figura 7 – Esquema comparativo entre a função de onda do cálculo com todos os elétrons (linha sólida) e a pseudofunção de onda (linha tracejada) e entre o potencial do cálculo com todos os elétrons (linha sólida) e o pseudopotencial (linha tracejada) (PAYNE, M. C. et al, 1992).

Além disso, as densidades de carga obtidas na região do caroço devem ser idênticas às densidades de carga verdadeiras. Então, a integral do quadrado das amplitudes das funções de onda reais e das pseudofunções, sobre a região do caroço, devem ser idênticas. Essa condição

é conhecida como conservação da norma. Elétrons de valência com diferentes momentos angulares estarão sujeitos a pseudopotenciais diferentes.

Existem várias formas de pseudopotenciais. Nesse estudo utilizou-se o pseudopotencial de Troullier-Martins (TROULLIER, N. et al, 1991), que é considerado um pseudopotencial suave. O pseudopotencial de Troullier-Martins (T-M) garante uma rápida convergência da densidade eletrônica e das propriedades derivadas dessa, com relação ao número de funções base.

O esquema de geração de pseudopotencial de T-M é uma generalização do procedimento introduzido por Kerker (KERKER, G. P., 1978), o qual pode gerar e parametrizar pseudopotenciais com norma conservada. Começa-se tomando a pseudofunção de onda dentro do raio de corte (r_c) para que ela seja uma função analítica, a qual se comporta como r^l , quando r é pequeno e não possui nodos. A pseudofunção de onda introduzida por Kerker tem a forma:

$$R_l^{PV}(r) = \begin{cases} R_l^{FE} & \text{se } r \geq r_c \\ r^l e^{p(r)} & \text{se } r \leq r_c \end{cases} \quad (46)$$

Sendo $p(r)$ um polinômio de ordem $n = 4$,

$$p(r) = c_0 + \sum_{i=2}^n c_i r^i \quad (47)$$

O coeficiente c_l é omitido no sentido de evitar a singularidade do potencial blindado em $r=0$. Os outros quatro coeficientes são determinados pelas condições para pseudopotencial de norma conservada (BACHELET, G. B. et al, 1982).

Obtém-se o pseudopotencial blindado pela inversão da equação radial de Schroedinger:

$$V_{b,l}^{PV}(r) = \begin{cases} V^{FE}(r) & \text{se } r \geq r_c \\ \varepsilon_l + \frac{(l+1)p'(r)}{2r} + \frac{p''(r) + [p'(r)]^2}{2} & \text{se } r \leq r_c \end{cases} \quad (48)$$

A vantagem desse procedimento é que a pseudofunção de onda $R_l^{PV}(r)$ e o pseudopotencial blindado $V_{b,l}^{PV}(r)$ são funções analíticas dentro do r_c .

Como mencionado o pseudopotencial de T-M é uma generalização do método de Kerker, onde a ordem n do polinômio $p(r)$ é aumentada, fazendo com que os coeficientes adicionais forneçam o grau de liberdade variacional necessário para aumentar a suavidade dos pseudopotenciais sem aumentar o raio de corte.

O novo polinômio é de ordem seis em r^2 :

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12} \quad (49)$$

Os pseudopotenciais desenvolvidos por esse método possuem boa transferibilidade, sendo mais suaves na origem e possuindo os mesmos autovalores de energia tanto para a função do cálculo de todos os elétrons como para a pseudofunção.

A Figura 8 mostra uma comparação entre as funções de onda reais e as pseudofunções para o gálio, arsênio e alumínio, respectivamente. Cada par de funções converge rapidamente para $r > r_c$. A pseudofunção depois do caroço é igual a função de onda real.

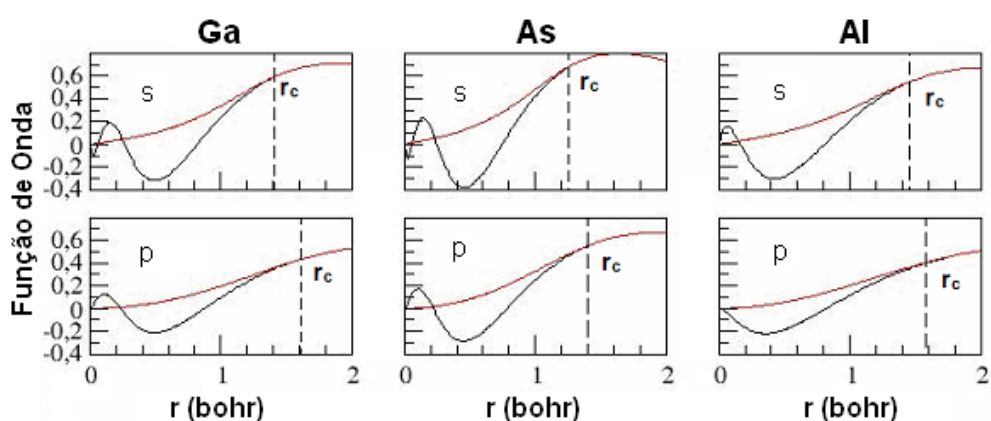


Figura 8 – Comparação entre as funções de onda do cálculo com todos os elétrons (linha preta) e pseudofunções de onda (linha vermelha) para os átomos de Gálio (Ga), Arsênio (As) e Alumínio (Al), respectivamente.

A Figura 9 ilustra a quarta propriedade referente a pseudopotenciais de norma conservada. Constatando que o pseudopotencial continua a ser aplicável mesmo em situações diferentes do caso atômico.

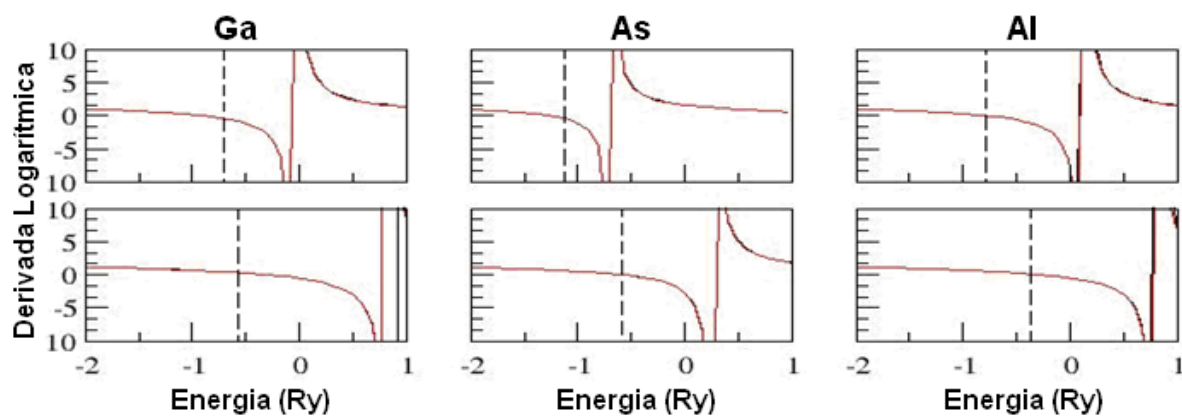


Figura 9 – Comparativo entre as derivadas logarítmicas em relação à energia das funções de onda do cálculo com todos os elétrons (curva preta) e pseudofunções (curva vermelha) para Ga, As e Al, respectivamente. Observa-se sobreposição nas curvas. A linha vertical tracejada representa a região dos autovalores.

3.4 O programa SIESTA

Para a realização dos cálculos deste trabalho utilizou-se o programa computacional SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousand of Atoms*) (SÁNCHEZ-PORTAL, D. et al, 1967) que é um programa de simulação computacional para cálculos *ab initio* de estrutura eletrônica e simulações de dinâmica molecular para moléculas e sólidos. Ele faz uso do formalismo da DFT (resolve as equações de Kohn-Sham de forma autoconsistente com a aproximação LDA ou GGA para o potencial de correlação e troca), usa pseudopotenciais de norma conservada, permite o uso de funções de base atômicas numéricas ou gaussianas (ambas localizadas). Para o cálculo da energia de Hartree e do potencial de troca e correlação ele projeta as densidades de carga em uma grade no espaço real.

A aplicação da equação de Kohn-Sham para a resolução de sistemas moleculares ou cristalinos requer a utilização de funções base para a descrição das funções de onda. O programa SIESTA utiliza como funções base as funções atômicas localizadas, que possuem dois quesitos importantes: (1) o número de orbitais e (2) o alcance desses orbitais (ARTACHO, E. et al, 1999). Essas bases são escolhidas porque elas permitem um baixo custo computacional e geram resultados com uma precisão boa. Todavia, existe a desvantagem em relação a convergência, fazendo-se necessário um cuidado especial ao se ajustar as bases para cada tipo de átomo.

Os orbitais atômicos numéricos (NAO – *Numerical Atomic Orbital*) utilizados no programa SIESTA podem ser do tipo *single- ζ* (SZ – *Single-Zeta*), *double- ζ* (DZ – *Double-Zeta*) ou ainda *multiple- ζ* (MZ – *Multiple-Zeta*).

A base SZ também é conhecida como base mínima, possui somente uma função radial por momento angular para os estados de valência do átomo isolado. É uma base que agiliza os cálculos para sistemas grandes (com muitos átomos) dando as tendências qualitativas das ligações químicas, bem como uma boa descrição da banda de valência.

Caso se faça necessária uma maior flexibilização nas partes angular e radial, então adiciona-se uma segunda função por momento angular, já que a SZ mostra-se muito rígida para tais cálculos. O conjunto base que é obtido com a adição dessa segunda função é conhecido como *double- ζ* . Isto é realizado através da adição de um segundo orbital numérico por orbital de modo a reproduzir a função de onda a partir de um determinado raio e tal que seja suave na origem, comportando-se como $r^l(a-br^2)$, quando r tende a zero.

Nos cálculos realizados, utilizaram-se bases *double- ζ* com a adição de uma função de polarização. Tal conjunto de base foi mostrado apresentar um bom compromisso entre custo computacional e precisão dos cálculos (JUNQUERA, J. et al, 2001).

A grande vantagem de se utilizar orbitais atômicos estritamente localizados, que se anulam além de um determinado raio de corte, deve-se ao fato das matrizes hamiltonianas e de superposição tornarem-se esparsas, reduzindo significativamente o número de elementos de matrizes, os quais precisam ser explicitamente calculados.

O estudo da convergência da energia total também é um assunto importante. Essa convergência ocorre com o *mesh cutoff*. Se a função de onda de Bloch for expandida em termos de um conjunto de ondas planas, em princípio necessitaríamos de um número infinito de ondas planas, mas isso é resolvido ao se escolher um tamanho máximo para o vetor de onda no espaço recíproco (vetor que participa na expansão de Fourier) isso representa um *cutoff*, ou truncamento, na base de ondas planas.

Ondas planas com vetor de onda grande no espaço recíproco são funções rapidamente oscilantes (energia cinética alta). Só que, no entanto, os estados eletrônicos de maior interesse são aqueles de menor energia. É razoável supor, portanto, que as ondas planas que irão contribuir mais significativamente para a expansão de Fourier destes estados são aquelas de mais baixa energia cinética, ou seja, aquelas associadas a vetores de onda menores no espaço recíproco.

A precisão dos cálculos realizados depende do tamanho da base utilizada, em princípio seria necessário utilizar um conjunto de bases completo, entretanto em cálculos práticos o conjunto de base atômica será restrito. Se estivessem sendo utilizadas ondas planas como conjunto de base seria necessário em princípio, um número infinito dessas. Contudo, razões práticas fazem com que tomemos ondas planas até um valor máximo do número de onda, ou vetor de onda no espaço recíproco. Esse valor máximo é chamado de *cutoff*. Em nosso caso esse valor de *cutoff* corresponderá a uma certa precisão. O máximo valor corresponderá a uma certa distância no espaço real ($d=1/k$). No caso de um conjunto de base localizada a precisão será dada por esse espaçamento d . A precisão no cálculo da densidade de carga (pontos no espaço real onde o valor da densidade de carga é calculado explicitamente) é definida dentro do programa SIESTA por um valor de *cutoff* “equivalente”, ou seja, um valor de *cutoff* que corresponda ao espaçamento da malha de pontos em que se calcula a densidade.

Propriedades cristalinas extensivas são obtidas através de valores médios dentro da Zona de Brillouin. Existem, entretanto infinitos pontos dentro da Zona de Brillouin. Assim, faz-se necessário determinar um conjunto finito de pontos que reproduza com certa precisão o

valor que seria obtido considerando-se todos os pontos da ZB. A este conjunto de pontos finitos dentro da ZB dá-se o nome de pontos especiais.

Monkhorst e Pack (MONKHORST, H. J. et al, 1976) propuseram um método para determinação de tais pontos especiais. Eles consideraram uma função periódica, expandiram a mesma em uma série de Fourier sobre vetores da rede direta. Então, determinaram o valor médio dessa função, chegando a um determinado conjunto de pontos k . A todos que estavam dentro da ZB irredutível chama-se de pontos especiais e atribui-se um peso igual a unidade. Se estiverem fora da ZB irredutível, pontos equivalentes dentro da região são escolhidos como pontos especiais. Caso algum desses pontos seja igual a algum outro ponto já escolhido, este passa a ser um ponto especial da ZB com peso aumentado de uma unidade. Esses vetores são normalizados e tem-se assim a amostragem de pontos k na ZB.

4 RESULTADOS

4.1 Parâmetros Estruturais e Propriedades Eletrônicas dos Cristais de GaAs e AlAs

Primeiramente realizou-se o estudo dos cristais de arseneto de gálio (GaAs) e arseneto de alumínio (AlAs). O GaAs e o AlAs apresentam a *zinc blend* como estrutura cristalina mais estável, possuem parâmetros de rede de $5,65325 \text{ \AA}$ e $5,6605 \text{ \AA}$ e possuem um módulo de compressibilidade (*bulk modulus*) de 74,8 GPa e 77,0 GPa, respectivamente.

Inicialmente gera-se pseudopotenciais para os átomos de Ga, As e Al. Para realização dos cálculos utilizou-se o programa de simulação computacional SIESTA (ORDEJÓN, P. et al, 1987), que contém o código computacional para o cálculo dos pseudopotenciais, o ATOM. Em seguida, gera-se o pseudopotencial, onde substitui-se a ação do potencial atrativo nuclear mais o potencial repulsivo dos elétrons do caroço iônico sobre os elétrons de valência por um potencial efetivo, o pseudopotencial.

A seguir, faz-se as comparações necessárias para se estabelecer a confiabilidade no pseudopotencial gerado. Feito estes testes, pode-se aplicar a metodologia desenvolvida no estudo das propriedades de sistemas de interesse, nesse caso nanofios de arseneto de gálio e nanofios de arseneto de alumínio.

Realiza-se um teste que consiste em uma comparação entre os autovalores provenientes do uso do pseudopotencial e os autovalores do cálculo de todos os elétrons. Esse teste foi feito para o estado fundamental e para estados excitados. Para os três materiais em questão, as diferenças entre os autovalores no cálculo com todos os elétrons e os autovalores gerados pelo pseudopotencial estão na casa de 1 mRy .

Para analisar-se a transferibilidade dos pseudopotenciais, comparam-se os gráficos das derivadas logarítmicas da parte radial das funções de onda provenientes de um cálculo de todos os elétrons, com as derivadas logarítmicas da parte radial das pseudofunções de onda, conforme foi discutido na seção 3.3. Obteve-se uma boa concordância dessas funções, o que indica uma grande chance de que o pseudopotencial gerado seja transferível, ou seja, que o pseudopotencial seja bom em diferentes ambientes químicos (diferentes compostos).

Realizou-se também a comparação das pseudofunções de onda com as funções de onda do cálculo com todos os elétrons e observou-se um bom casamento entre essas funções de onda depois do raio de corte e uma função sem nodos antes do raio de corte. A pseudofunção de onda suave na região do caroço implica na diminuição da quantidade de ondas planas necessárias no cálculo de estrutura eletrônica. A pseudofunção de onda e a função de todos os elétrons são idênticas além do raio de corte.

Com os pseudopotenciais gerados podem-se realizar cálculos autoconsistentes precisos, os quais requerem recursos computacionais bastante inferiores aqueles necessários em cálculos de estrutura eletrônica que consideram explicitamente os elétrons do caroço.

Os elementos Gálio e Arsênio possuem a camada $3d$ cheia. Entretanto, apesar de não fazer parte da camada de valência esses orbitais $3d$ interagem fortemente com os elétrons de valência, sendo mais relevante no caso do Gálio. Uma maneira de considerar a influência dos orbitais $3d$ na camada de valência é considerar-se a correção de caroço introduzida por LOUIE, S. G. et al, 1982.

Utilizando os pseudopotenciais gerados estudou-se as propriedades estruturais e eletrônicas dos cristais GaAs e AlAs, com estrutura *zinc blend*. As propriedades estruturais calculadas foram o parâmetro de rede de equilíbrio e o módulo de compressibilidade (*bulk modulus*). Calcula-se as energias totais para diferentes parâmetros de rede, as quais são mostradas nas Figuras 10 e 11 para os casos das estruturas cristalinas de GaAs (parâmetro de rede = 5,65325 Å) e AlAs (parâmetro de rede = 5,6605 Å) respectivamente. O parâmetro de rede de equilíbrio e o módulo de compressibilidade são determinados através do ajuste da curva de energia versus volume utilizando a equação de estado de Murnaghan, que é dada por:

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B_0'} \left(\frac{V_0 / V}{B_0' - 1} + 1 \right) - \frac{B_0 V_0}{B_0' - 1} \quad (50)$$

onde V é o volume do sistema, B_0 e B_0' são, respectivamente, o *bulk modulus* e sua derivada em relação a pressão e V_0 é o volume do sistema a pressão zero, volume de equilíbrio.

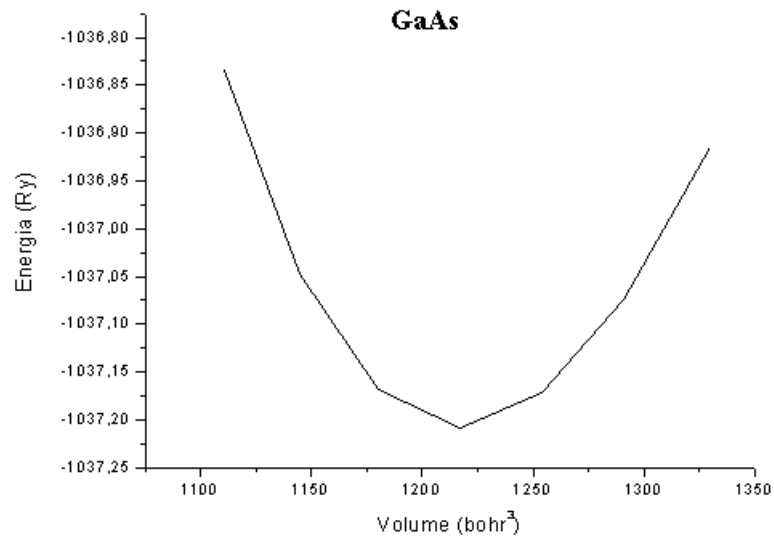


Figura 10 – Gráfico de energia versus volume de uma célula unitária para o cristal de GaAs.

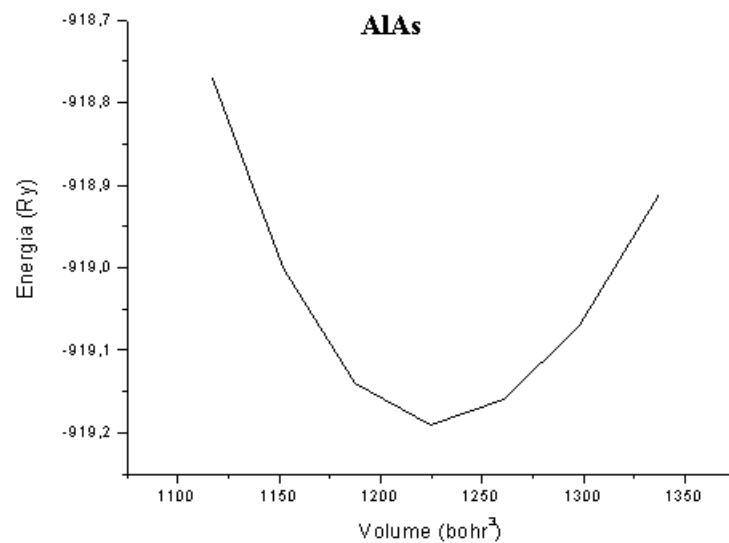


Figura 11 – Gráfico de energia versus volume de uma célula unitária para o cristal de AlAs.

Na Tabela 1 tem-se a comparação de resultados dos cálculos com resultados experimentais. Pode-se observar que o resultado para o parâmetro de rede utilizando a aproximação LDA superestima o experimental em aproximadamente 3%. O módulo de compressibilidade, dentro dessa mesma aproximação é subestimado em aproximadamente 4,5 % para o cristal de GaAs e 5,3 % para o cristal de AlAs.

Tabela 1 – Tabela comparativa para o parâmetro de rede relaxado e para o módulo de compressibilidade (*bulk modulus*).

	Parâmetro de Rede		<i>Bulk Modulus</i>	
	Calculado (Å)	Experimental (Å)	Calculado (Mbar)	Experimental (Mbar)
GaAs	5,8295	5,6533 [1]	0,7200	0,7540 [2]
AlAs	5,8398	5,6605 [3]	0,7386	0,7800 [4]

[1] MULLIN, J. B. et al, 1965.

[2] MCSKIMIN, H. J. et al, 1967.

[3] PEARSON, W. B., 1967.

[4] LANDOLT - BÖRNSTEIN, 1984.

Determinou-se ainda a estrutura de bandas dos cristais de GaAs e AlAs através de cálculos autoconsistentes dentro da aproximação LDA para a DFT com o esquema proposto por Ceperley-Alder (CEPERLEY, D. M. et al, 1980) e com parametrização de Perdew-Zunger (PERDEW, J. P. et al, 1981). Os elétrons de valência foram descritos por uma combinação linear de funções duplo zeta, acrescidas de função de polarização. Utilizou-se 18 pontos k para a amostragem da 1ª Zona de Brillouin, gerados segundo o esquema de Monkhorst-Pack, (3x3x3) (MONKHORST, H. J. et al, 1976). Esse conjunto de pontos k foi o conjunto mínimo para a convergência da energia total (100 Ry). As estruturas de bandas de energia são mostradas nas Figuras 12 e 13:

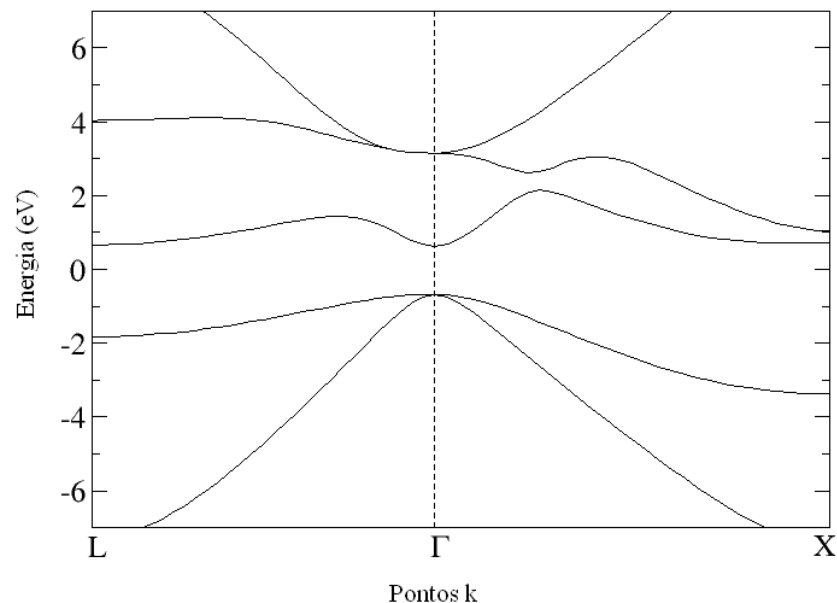


Figura 12 – A figura consiste na estrutura de bandas para o cristal de GaAs.

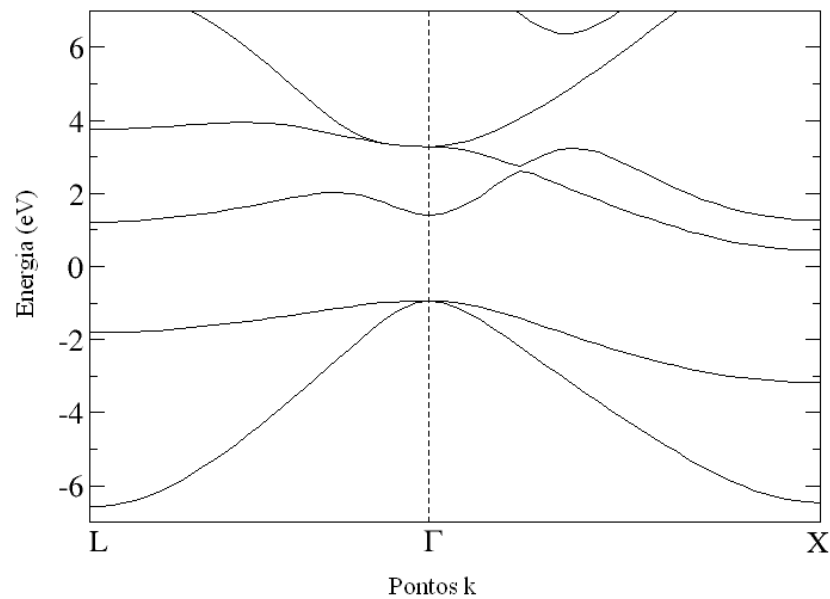


Figura 13 – A figura consiste na estrutura de bandas para o cristal de AlAs.

Segundo a Figura 12 o cristal de GaAs possui caráter semiconductor com a presença de um *gap* direto no ponto Γ com valor de *gap* de 1,304 eV, 14,4% abaixo do valor experimental de 1,52 eV (SELL, D. D., 1972). Já o cristal de AlAs (Figura 13) é um semiconductor de *gap* indireto, com o topo da faixa de valência no ponto Γ e o fundo da banda de condução no ponto X. O valor calculado de *gap* é de 1,385 eV que está 37,6 % abaixo do valor experimental de 2,22 eV (LORENZ, M. R. et al, 1970).

Os resultados encontrados para o parâmetro de rede, *bulk modulus* e estrutura de bandas para os cristais de GaAs e AlAs nos dão confiabilidade para aplicação de nossa metodologia nos cálculos dos nanofios.

4.2 Propriedades Eletrônicas dos nanofios de GaAs e AlAs

Estudou-se os nanofios de GaAs e AlAs crescidos na direção [111] com diâmetros de 19,70 Å e 19,81 Å, respectivamente. Utilizando células unitárias aumentadas tetragonais de dimensões de 39,11 Å para as direções x e y e 9,77 Å para a direção z, com um número total de 194 átomos, constituindo uma célula unitária mínima ao longo da direção de crescimento

[111]. As ligações pendentes nas superfícies dos nanofios foram saturadas com átomos de hidrogênio.

Realizou-se cálculos de primeiros princípios utilizando a aproximação da densidade local para a teoria do funcional da densidade. As interações entre os caroços iônicos e os elétrons de valência foram descritas por pseudopotenciais de norma conservada de Troullier-Martins (TROULLIER, N. et al, 1991), utilizando-se a separação entre a parte local e não local do pseudopotencial proposta por Kleinman-Bylander (KLEINMAN, L. et al, 1982). As funções de onda de valência foram descritas por uma combinação linear de funções atômicas numéricas de qualidade duplo zeta, acrescidas de função de polarização (SANKEY, O. F. et al, 1989). Foi utilizado um corte em 100 Ry para os nanofios para a representação da densidade eletrônica no espaço real. A amostragem da 1ª Zona de Brillouin dos sistemas foi realizada através de pontos especiais ao longo do eixo dos fios, gerados de acordo com o esquema de Monkhorst-Pack (MONKHORST, H. J. et al, 1976). A convergência com a energia total foi obtida com três pontos k . As geometrias foram otimizadas até que as forças remanescentes fossem menores que $0,05 \text{ eV/Å}$.

Após a obtenção das configurações de estado fundamental dos diversos sistemas a serem estudados, com suas respectivas densidades eletrônicas, determinou-se as propriedades eletrônicas dos nanofios, crescidos na direção [111]. As Figuras 14 e 15 mostram as estruturas de bandas e as densidades de estado (DOS – *Density Of States*) dos nanofios de GaAs e AlAs, respectivamente, saturados com hidrogênio:

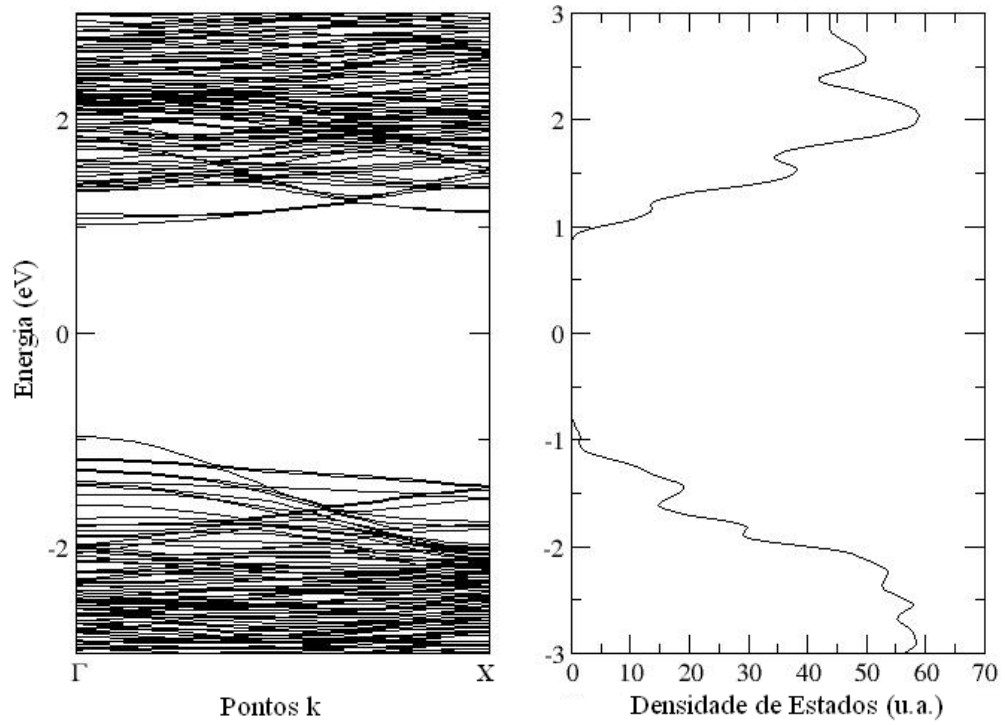


Figura 14 – A primeira figura consiste na estrutura de bandas e a segunda figura consiste na DOS para os nanofios de GaAs.

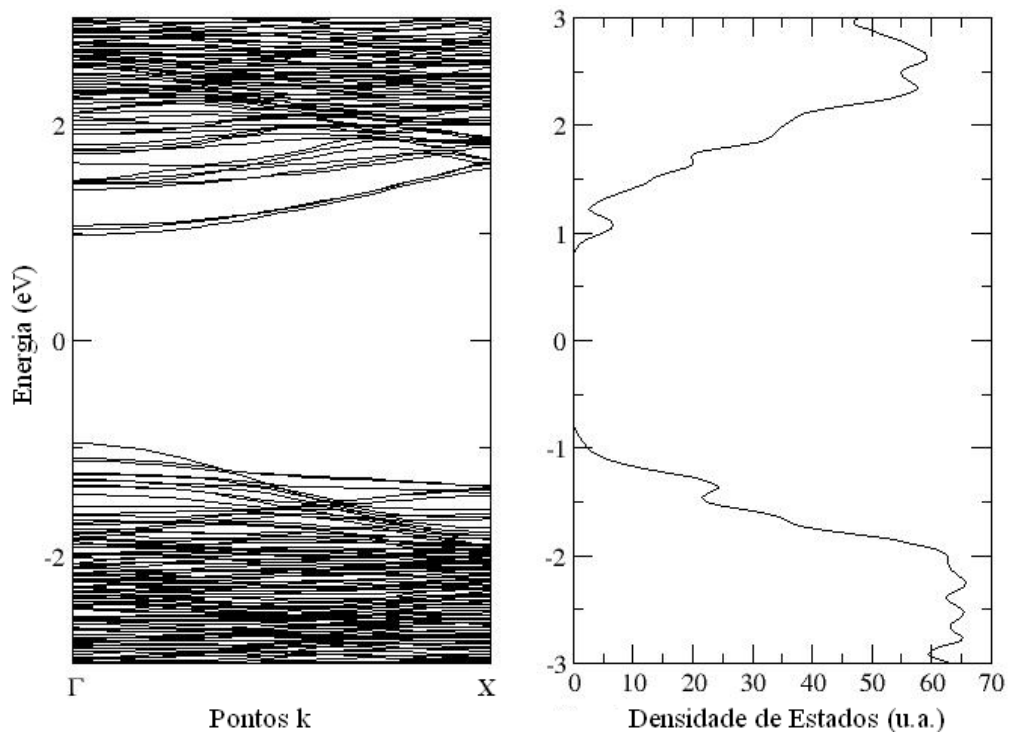


Figura 15 – A primeira figura consiste na estrutura de bandas e a segunda figura consiste na DOS para os nanofios de AlAs.

Da Figura 14 observa-se que o nanofio de GaAs apresenta um *gap* direto de 1,984 eV no ponto Γ . Há um cruzamento de níveis no fundo da banda de condução a aproximadamente dois terços da distância entre Γ e X. O nível no topo da faixa de valência no ponto Γ tem um caráter tipo elétron livre, porém a aproximadamente um terço da distância entre Γ e X o nível com dispersão bastante reduzida passa a estar presente no topo da faixa de valência.

Já para o nanofio de AlAs (Figura 15) o *gap* direto no ponto Γ calculado foi de 1,933 eV, como no caso do GaAs há um cruzamento de níveis no topo de faixa de valência a uma distância de aproximadamente um terço da distância entre Γ e X. Entretanto, o fundo da banda de condução tem um caráter de elétron livre para toda a zona de Brillouin.

Importante notar que há uma alteração na ordem dos valores de *gap* calculados entre os cristais e os nanofios de GaAs e AlAs. No caso dos cristais o *gap* do AlAs é indireto e maior por 0,081 eV do que o de GaAs. No caso dos nanofios o *gap* do nanofio de GaAs passa a ser maior por 0,051 eV. Apesar da conhecida deficiência da teoria do funcional da densidade em prever corretamente os valores de *gap* de banda a alteração no ordenamento entre os valores calculados para os cristais e nanofios de GaAs e AlAs mostra que o confinamento lateral nos nanofios tem um efeito mais significativo sobre os nanofios de GaAs.

Heteroestruturas de GaAs/AlGaAs são amplamente empregadas em dispositivos ótico-eletrônicos (CHIQUITO, A. J. et al, 2004), o alinhamento das bandas de condução é tal que o fundo da banda de condução do GaAs tem energia mais baixa do que o fundo da banda de condução da liga AlGaAs. Essa inversão na ordem dos valores de *gap* observada para os nanofios faz com que seja possível uma alteração fundamental no comportamento eletrônico de heterojunções de nanofios quando comparadas a essas mesmas heterojunções formadas por cristais. Desse modo, passa-se agora a estudar as ligas de AlGaAs.

4.3 Nanofios de AlGaAs

Estudou-se os nanofios de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ para valores de x de 0,10; 0,15; 0,30; 0,45; 0,60; 0,75 e 0,90 utilizando a mesma célula unitária e a mesma metodologia de cálculo que aquela empregada no estudo dos nanofios de GaAs e AlAs. As configurações atômicas para cada composição do fio foram geradas de forma aleatória, ou seja, os átomos de Al e Ga foram distribuídos aleatoriamente nos sítios dos átomos da sub-rede III. Como essas

distribuições aleatórias podem gerar camadas de primeiros, segundos, terceiros, etc, vizinhos diferentes, quando se distribui os átomos de forma diferente ao longo da rede, é necessário que seja analisado o comportamento eletrônico não de uma só distribuição aleatória para cada composição da liga, mas sim o comportamento médio de uma amostragem estatística para cada composição. A Figura 16 mostra as células unitárias das configurações calculadas.

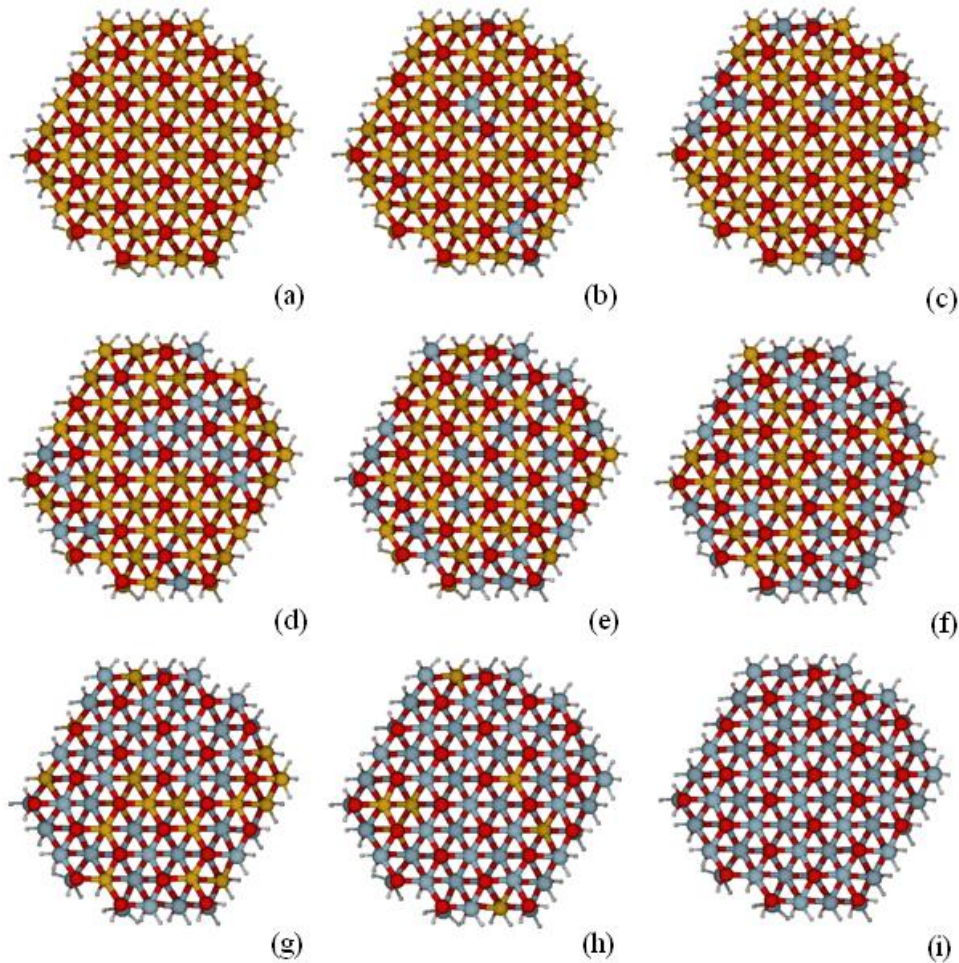


Figura 16 – Estruturas de equilíbrio das ligas ternárias de nanofios $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, com a composição de Alumínio variando de (a) 0%, (b) 10%, (c) 15%, (d) 30%, (e) 45%, (f) 60%, (g) 75%, (h) 90% e (i) 100% como mostrado acima, respectivamente. As bolas vermelhas, azuis, amarelas e brancas representam os átomos de Arsênio, Alumínio, Gálio e Hidrogênio, respectivamente.

Além do interesse na observação da influência da variação da dimensionalidade nas propriedades eletrônicas desses materiais, observou-se também a variação das propriedades com a composição dos nanofios $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

Inicialmente calculou-se o potencial eletrostático médio para os nanofios. Esse potencial está relacionado ao potencial médio que atua sobre os elétrons no material. Desse

modo, está relacionado com a profundidade do poço de potencial em cada material. O potencial eletrostático médio é calculado por uma média macroscópica $V_{macro}(z)$ do potencial $V(x, y, z)$ através da heterojunção com as relações:

$$V_{macro}(z) = \frac{1}{2l} \int_{-l}^l dz' \bar{V}(z+z') \quad (51)$$

e

$$\bar{V}(z) = \frac{1}{A_{xy}} \int_{A_{xy}} dx dy V(x, y, z) \quad (52)$$

onde $\bar{V}(z)$ é um potencial médio planar, isto é, ele é o potencial médio $V(x, y, z)$ (sobre uma célula unitária bidimensional A_{xy}) em um plano paralelo à interface (DANDREA, R. G. et al, 1992).

Determinou-se a configuração de equilíbrio estrutural e eletrônica para cinco configurações diferentes de cada composição estudada. As médias dos valores dos potenciais eletrostáticos médios nos nanofios estão mostradas na Tabela 2 abaixo:

Tabela 2 – Tabela com os valores médios do potencial eletrostático médio para as porcentagens estudadas.

Configuração	GaAs (puro)	10%	15%	30%	45%	60%	75%	90%	AlAs (puro)
Potencial Eletrostático Médio (eV)	-1,584	-1,606	-1,615	-1,661	-1,679	-1,714	-1,745	-1,776	-1,802

Os dois semicondutores GaAs e AlAs são quimicamente miscíveis e designa-se sua mistura pela fórmula química $(AlAs)_x(GaAs)_{1-x}$, onde x é a fração molar do semicondutor AlAs no composto ou simplesmente sua composição. A dependência do potencial eletrostático médio em relação a composição pode ser expressa por:

$$P_{méd}(x) = P_{méd}^{GaAs}(1-x) + P_{méd}^{AlAs}x - b(1-x)x \quad (53)$$

onde x é a porcentagem de Alumínio no composto.

Os dois primeiros termos da soma representam a dependência linear e o termo $b(1-x)x$ descreve a dependência quadrática do potencial. O parâmetro b é o parâmetro de arqueamento (*bowing parameter*). Para a liga na forma cristalina o parâmetro de *bowing* é praticamente insignificante (KROEMER, H. et al, 2001). Nesse caso despreza-se o termo

quadrático na equação (53) acima. A expressão resultante que determina as propriedades da liga em termos da expressão linear fica sendo:

$$P_{méd}(x) = P_{méd}^{GaAs}(1-x) + P_{méd}^{AlAs}x \quad (54)$$

que é conhecida como Lei de Vegard.

A Tabela 3 abaixo contém os valores médios calculados para o potencial eletrostático médio dos nanofios de AlGaAs através do uso da expressão que inclui a correção quadrática assim como com o uso da expressão linear.

Tabela 3 – Tabela com a comparação entre os valores do potencial eletrostático médio obtidos via expressão quadrática e via Lei de Vegard.

Configuração		GaAs (puro)	10%	15%	30%	45%	60%	75%	90%	AlAs (puro)
Potencial Eletrostático Médio (eV)	(*)	-1,584	-1,606	-1,615	-1,661	-1,679	-1,714	-1,745	-1,776	-1,802
	(**)	-1,584	-1,605	-1,616	-1,650	-1,682	-1,715	-1,747	-1,780	-1,802

*Dados obtidos via expressão quadrática.

**Dados obtidos via Lei de Vegard.

Os dados da Tabela 3 mostram que a Lei de Vegard é uma excelente aproximação para os valores de potencial eletrostático médio para as ligas de nanofios. Um ajuste dos valores de potencial eletrostático médio pela expressão não linear leva a um valor de parâmetro de *bowing* de $b = 0,00468$, que é um valor muito pequeno comparado a ordem de grandeza do potencial (que é da ordem da unidade).

Outra constatação é que o potencial no nanofio de AlAs (sobre os elétrons de valência) é mais profundo que no nanofio de GaAs. Apesar de o elemento Ga ser mais pesado que o elemento Al, a blindagem dos elétrons de caroço é mais eficiente no caso do Ga.

Também verificou-se a variação do *gap* de energia com a composição de alumínio nos nanofios. Os valores médios dos *band gaps* para as diversas composições dos nanofios são mostrados na Tabela 4 abaixo:

Tabela 4 – Tabela com os valores da variação da banda proibida (*band gap*) para as porcentagens estudadas.

Configuração	GaAs (puro)	10%	15%	30%	45%	60%	75%	90%	AlAs (puro)
<i>Band Gap</i> (eV)	1,984	1,975	1,973	1,964	1,957	1,948	1,944	1,940	1,933

Como no caso do potencial eletrostático médio, pode-se descrever o comportamento do *band gap* em função da composição em termos de uma expressão quadrática, contendo o *bowing parameter*, ou através da Lei de Vegard. A dependência do *band gap* em relação a composição pode ser expressa por:

$$E_g(x) = E_g^{GaAs}(1-x) + E_g^{AlAs}x - b(1-x)x \quad (55)$$

Os dois primeiros termos da soma representam a dependência linear do *gap* e o termo $b(1-x)x$ descreve a dependência quadrática do *gap*. O parâmetro b é o parâmetro de arqueamento (*bowing parameter*). Para a liga na forma cristalina o parâmetro de *bowing* é praticamente insignificante (KROEMER, H. et al, 2001). Nesse caso despreza-se o termo quadrático na equação (55) acima. A expressão resultante que determina as propriedades da liga em termos da expressão linear é dada por:

$$E_g(x) = E_g^{GaAs}(1-x) + E_g^{AlAs}x \quad (56)$$

Essa fórmula é conhecida como Lei de Vegard e representa a predição dos valores de *gap* dos compostos a partir da composição dos mesmos. A Tabela 5 contém os valores de *band gap* calculados usando a Lei de Vegard e usando a expressão quadrática.

Tabela 5 – Tabela com a comparação entre os valores de energia de *band gap* obtidos via expressão quadrática e via Lei de Vegard.

Configuração		GaAs (puro)	10%	15%	30%	45%	60%	75%	90%	AlAs (puro)
<i>Band Gap</i> (eV)	(*)	1,984	1,975	1,973	1,964	1,957	1,948	1,944	1,940	1,933
	(**)	1,984	1,978	1,976	1,968	1,961	1,953	1,945	1,938	1,933

*Dados obtidos via expressão quadrática.

**Dados obtidos via Lei de Vegard.

Embora as variações entre os ajustes pela expressão quadrática e pela Lei de Vegard sejam um pouco maiores que no caso do potencial eletrostático médio o valor do *bowing parameter* determinado nesse caso é também bastante pequeno $b = 0,00583$, a Figura 17 representa um gráfico com os dados comparativos da Tabela 5.

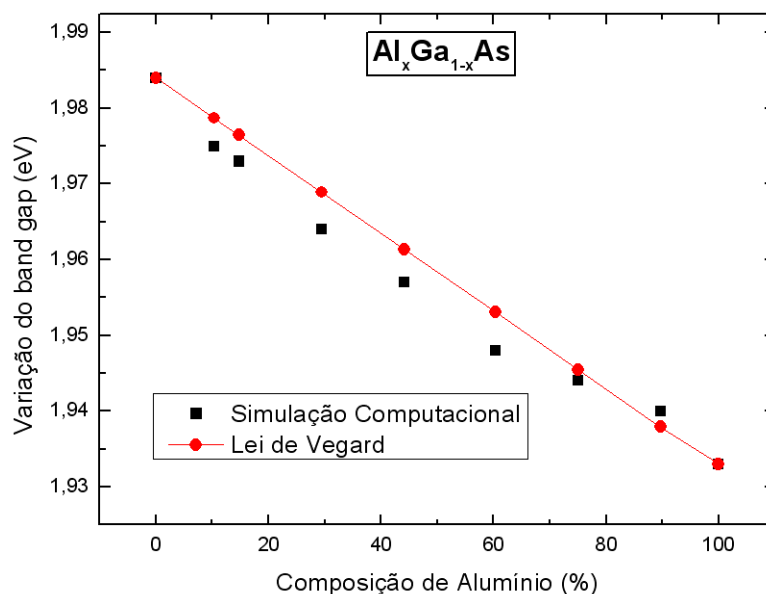


Figura 17 – Gráfico da variação do *gap* de energia em relação a composição de alumínio para as ligas $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

Esse comportamento linear das propriedades dos compostos de AlGaAs com a composição pode ser entendido observando-se que, tanto os parâmetros de rede das fases cristalinas AlGaAs como suas valências químicas são muito semelhantes, determinando comportamentos estruturais e eletrônicos similares. Dessa forma, misturas aleatórias de Ga e Al em ligas AlGaAs levam a compostos cujas propriedades podem ser determinadas por uma média simples, linear. A redução na dimensionalidade do material não tem efeito sobre esse comportamento.

As ligas AlGaAs na fase cristalina apresentam variação em seu *gap* de energia, passando de direto para $x < 0,4$ para indireto quando $x > 0,4$. O cristal de AlAs apresenta um *gap* indireto experimental de $2,22 \text{ eV}$, enquanto o GaAs possui *gap* direto experimental de $1,52 \text{ eV}$. Porém, nos cálculos realizados para os nanofios de GaAs e AlAs não obteve-se essa mudança de *gap* direto para *gap* indireto a medida que a concentração de Al aumentava. Os nanofios compostos de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ apresentaram sempre *gap* direto, calculados, indo de $1,984 \text{ eV}$ (para a composição de x igual a 0%) até $1,933 \text{ eV}$ (para a composição de x igual a 100%). Sendo que essa variação segue, muito proximamente, àquela predita pela Lei de Vegard, como já mencionado.

Na Tabela 6 abaixo apresenta-se os dados do *band gap* para a liga cristalina de AlGaAs, obteve-se esses dados através da aplicação da Lei de Vegard (que é seguida em ligas semicondutoras cristalinas de materiais homogêneos):

Tabela 6 – Tabela com os valores do *band gap* das ligas cristalinas, obtidos via Lei de Vegard.

Configuração	GaAs (puro)	10%	15%	30%	45%	60%	75%	90%	AlAs (puro)
<i>Band Gap</i> (eV)	1,304	1,312	1,316	1,328	1,340	1,353	1,365	1,377	1,385

A Figura 18 mostra a variação do *gap* em função da composição de alumínio para os cristais e nanofios de AlGaAs.

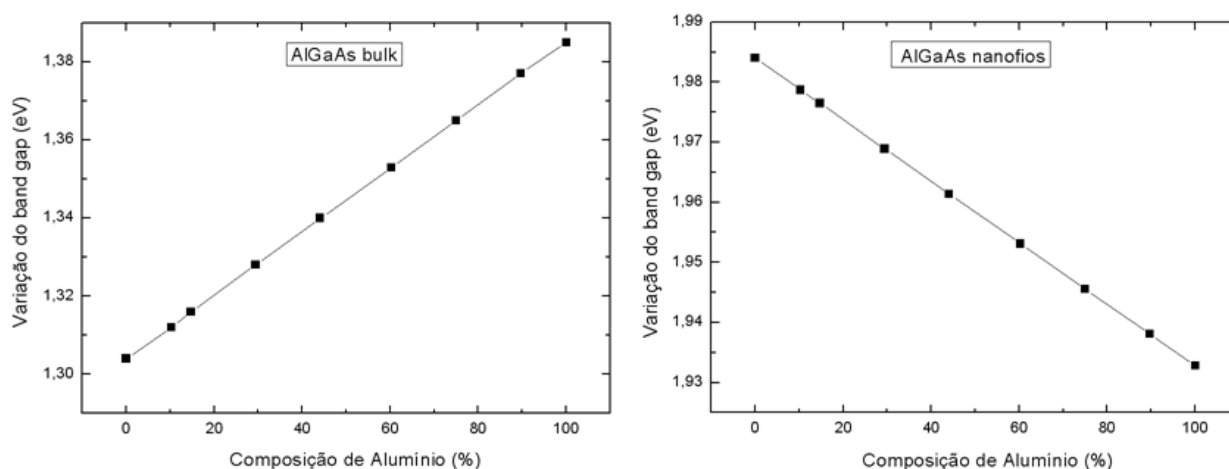


Figura 18 – Alteração na magnitude dos valores de *gap* entre as fases *bulk* e os nanofios de GaAs e AlAs, $E_g(\text{AlAs}) > E_g(\text{GaAs})$ na fase de *bulk* e $E_g(\text{AlAs}) < E_g(\text{GaAs})$ nos nanofios.

Os valores de *gap* de energia para ambos os materiais puros (GaAs e AlAs) mostram um aumento quando indo do *bulk* para os nanofios, o que é compatível com o confinamento lateral presente nos nanofios. Entretanto, deve-se destacar a variação mais acentuada no caso do GaAs.

Os valores de *gap* de energia calculados para os nanofios puros estudados são 1,984 eV e 1,933 eV para os fios de GaAs e AlAs, respectivamente. O fato notável da alteração na ordem energética entre os valores de *gap* onde o valor de *gap* do nanofio de GaAs é maior que o do nanofio de AlAs, é contrário ao que acontece para esses materiais na configuração cristalina (*bulk*). Isso mostra que a redução da dimensionalidade afeta mais o *gap* do AlAs do que o do GaAs, pois leva o *gap* do nanofio de AlAs a ser menor que o *gap* do nanofio de GaAs. Assim, tem-se um certo diâmetro onde os valores de *gap* dos fios devem se cruzar.

Pode-se tomar o *bulk* como o caso limite de um fio com diâmetro infinito. Então vê-se que a medida que o diâmetro é diminuído os *gaps* se alteram até o ponto em que os dois nanofios tem o mesmo valor de *band gap*. Para diâmetros ainda menores o *gap* do fio de AlAs

passa a ser menor que o de GaAs. Esse efeito marcante ocorre devido ao confinamento quântico. Tal efeito ainda não foi observado experimentalmente, pois os nanofios normalmente sintetizados em laboratório possuem diâmetros muito maiores do que o valor crítico onde ocorre a alteração na ordem dos valores de *gap*. Para determinar-se uma lei de escala que permita conhecer a variação do valor de *gap* de energia em função do diâmetro desses nanofios, seria necessário realizar o estudo de fios de diversos diâmetros.

A maior variação no valor de *band gap* com a redução dimensional ocorre para os nanofios de GaAs. Tal comportamento deveria ser também observado para nanofios que não de GaAs e AlAs, ou seja, é uma propriedade relacionada a redução dimensional e as diferenças de massas efetivas entre os materiais.

4.4 Heterojunção de Nanofios GaAs/AlAs

Uma heterojunção pode ser vista como um monocristal no qual a ocupação dos sítios atômicos varia de região para região. Uma região pode ser feita de GaAs e outra de AlAs. A estrutura de equilíbrio do AlAs e do GaAs é a mesma e eles apresentam constante de rede muito próximas. Apesar dessas semelhanças as fases cristalinas de GaAs e AlAs apresentam uma largura de banda proibida bastante diferente. Desse modo, quando constrói-se uma heterojunção de GaAs/AlAs, a distorção da rede será desprezível devido a semelhança nos parâmetros de rede, porém o alinhamento das bandas de valência e condução entre os dois materiais pode levar a uma das três possibilidades, conforme mostra a Figura 19:

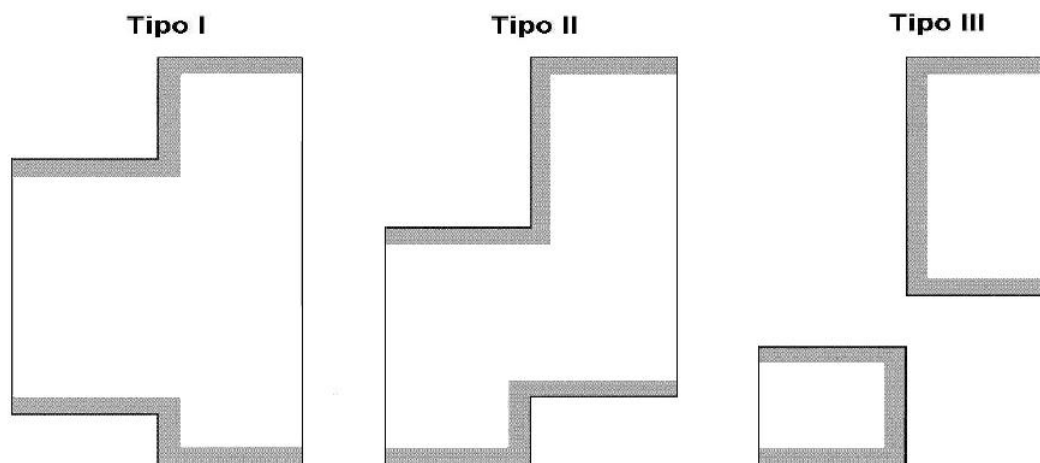


Figura 19 – Os três tipos de alinhamento entre as bandas de condução e valência, também chamados de *straddling* (tipo I), *staggered* (tipo II) e *broken-gap* (tipo III).

No alinhamento tipo I os *band offsets* de condução e de valência (alinhamentos das bandas de condução e de valência) possuem sinais opostos. O fundo da banda de condução da heterojunção está no mesmo material que o topo da faixa de valência. São estruturas com um *gap* de energia espacialmente direto.

O alinhamento tipo II possui o estado de menor energia da banda de condução de um lado da heterojunção, enquanto que o estado de mais alta energia da banda de valência está do outro lado da heterojunção, com uma separação energética entre esses dois estados menor que o menor dos *gaps* de *bulk* de cada material que compõem a heterojunção. Em estruturas bipolares com este alinhamento os elétrons e buracos estão confinados em diferentes camadas, portanto estas estruturas possuem o *gap* espacialmente indireto.

Para o alinhamento tipo III o fundo da banda de condução de um lado cai abaixo do topo da banda de valência do outro lado. É o extremo do tipo II.

Quando forma-se uma heterojunção introduz-se uma descontinuidade na banda de condução. Isto devido ao fato dos valores absolutos de energia da banda de condução em cada material serem diferentes. Esta diferença recebe o nome de *band offset* da banda de condução (efeito similar ocorre com a banda de valência). Se o *band offset* for grande o suficiente então elétrons acabam ficando confinados ao material com a menor energia da banda de condução diminuindo o número de graus de liberdade. Assim o *band offset* pode ser utilizado para fazer esse controle do comportamento dos portadores de carga na heterojunção.

A magnitude do *band offset* é uma característica da heterojunção utilizada em dispositivos eletrônicos tais como transistores bipolares e transistores de alta mobilidade (HEMT – *High Electron Mobility Transistor*). A medida do *band offset* é algo muito difícil,

principalmente se os materiais que compõem a heterojunção possuem constantes de rede diferentes. Dada a relevância das possíveis aplicações das heterojunções e a dificuldade de realizar medidas do *band offset* (determinante de importantes características da junção) faz-se necessário recorrer à simulação computacional para obtenção do *band offset*.

O *band offset* mede a descontinuidade entre as bandas de valência e de condução dos materiais formadores da heterojunção e caracteriza o comportamento eletrônico e óptico de muitos dispositivos. O *band offset*, E_{off} , da heterojunção GaAs/AlAs foi calculado utilizando a seguinte expressão:

$$E_{off} = [E_v - \bar{V}]_{GaAs} - [E_v - \bar{V}]_{AlAs} + [\bar{V}_{GaAs} - \bar{V}_{AlAs}] \quad (57)$$

O primeiro e o segundo termo da expressão (57) representam as posições do topo da banda de valência em relação aos potenciais eletrostáticos médios para os compostos de GaAs e AlAs isolados, respectivamente. O terceiro termo é a diferença entre os potenciais eletrostáticos médios dos compostos de GaAs e AlAs, tomados longe da junção. O cálculo do *band offset* foi realizado para os compostos GaAs e AlAs na fase cristalina e no caso dos nanofios.

Estudou-se a heterojunção dos cristais GaAs/AlAs crescida na direção [111] com células unitárias aumentadas de dimensões de 4,02 Å para a direção x, 6,90 Å para a direção y e 39,20 Å para a direção z, com um número total de 48 átomos, sendo 24 átomos do cristal de GaAs e 24 átomos do cristal de AlAs.

Realizou-se cálculos autoconsistentes dentro da aproximação LDA para a DFT com o esquema proposto por Ceperley-Alder (CEPERLEY, D. M. et al, 1980) e com parametrização de Perdew-Zunger (PERDEW, J. P. et al, 1981). Os elétrons de valência foram descritos por uma combinação linear de funções duplo zeta, acrescidas de função de polarização. Utilizou-se 28 pontos k para a amostragem da 1ª Zona de Brillouin, gerados segundo o esquema de Monkhorst-Pack, (6x6x6) (MONKHORST, H. J. et al, 1976). Esse conjunto de pontos k foi o conjunto mínimo para a convergência da energia total (100 Ry).

A DFT prediz bons valores para o topo da faixa de valência (VBM), ou seja, a teoria do funcional da densidade descreve bem estados ocupados. Então, inicialmente, calculou-se o *band offset* de valência (VBO – *Valence Band Offset*) para a heterojunção dos cristais de GaAs/AlAs fazendo uso da expressão (57) e obteve-se o valor de 0,43 eV. Para o cálculo do *band offset* de condução (CBO – *Conduction Band Offset*) foi necessário obter o valor do fundo da banda de condução (CBM) para isso somou-se ao VBM de cada material o valor de

gap experimental (SELL, D. D., 1972; LORENZ, M. R. et al, 1970), obtendo-se assim os valores de CBM. Com isso a utilização da expressão (57) para o cálculo do *band offset* de condução resultou no valor de -0,27 eV. Pode-se observar esse esquema representativo do alinhamento para a heterojunção dos cristais de GaAs/AlAs na Figura 20:

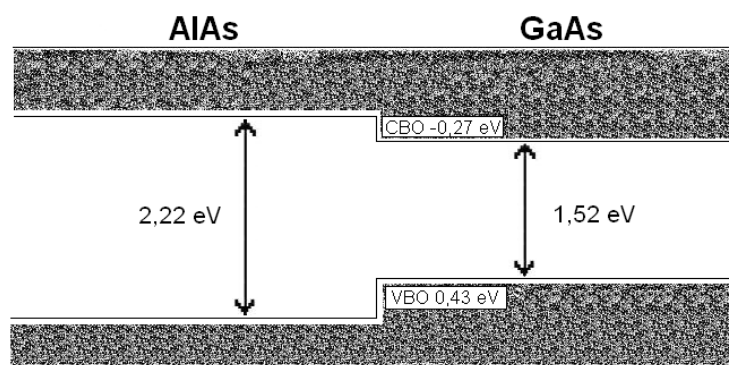


Figura 20 – Ilustração esquemática do *band offset* da heterojunção AlAs/GaAs (*bulks*).

Constatamos através da figura acima que os cálculos realizados sugerem que o topo da banda de valência no GaAs está cerca de 0,43 eV mais alto do que no AlAs. A base da banda de condução no GaAs está cerca de 0,27 eV mais baixa do que no AlAs. A configuração é classificada como junção do tipo I ou *straddling*. Os resultados para o VBO e para o CBO concordam razoavelmente bem com os valores experimentais encontrados na literatura (LAMBRECHT, W. R. L. et al, 1990; CHISTENSEN, N. E., 1988; MENÉNDEZ, J. et al, 1987; DANDREA, R. G. et al, 1992).

As diferenças de alinhamento das bandas funcionam como barreiras de potencial em sentidos opostos para elétrons e buracos. O estado fundamental da heterojunção GaAs/AlAs terá os estados de elétrons e buracos no fundo da banda de condução e no topo da faixa de valência da região do AlAs. Esse será o caso do alinhamento tipo I.

Estudou-se também a heterojunção dos nanofios GaAs/AlAs crescida na direção [111] com diâmetros de 19,70 Å e 19,81 Å, respectivamente. Utilizando células unitárias aumentadas tetragonais de dimensões de 78,26 Å para as direções x e y e 19,56 Å para a direção z, com um número total de 388 átomos, sendo 194 átomos do nanofio de GaAs e 194 átomos do nanofio de AlAs. As ligações pendentes nas superfícies dos nanofios foram saturadas com átomos de hidrogênio. A célula unitária para a heterojunção pode ser vista na Figura 21:

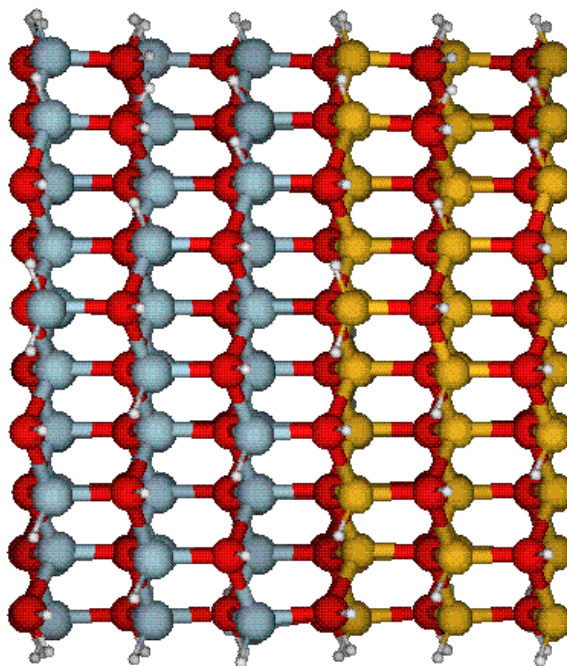


Figura 21 – Estrutura de equilíbrio da heterojunção dos nanofios GaAs/AlAs. As bolas vermelhas, azuis, amarelas e brancas representam os átomos de Arsênio, Alumínio, Gálio e Hidrogênio, respectivamente.

Nos cálculos para a heterojunção formada pelos nanofios de GaAs e AlAs empregou-se a Teoria do Funcional da Densidade, com o potencial de troca e correlação sendo descrito pela aproximação da densidade local. A representação das funções de onda de valência se deu por uma base numérica duplo zeta incrementada por função de polarização. Elétrons de caroço e da valência tiveram suas interações descritas por pseudopotenciais de norma conservada. Usaram-se três pontos k (ao longo do eixo da junção) para descrição da Zona de Brillouin.

Como mencionado anteriormente a DFT prediz bons valores para o topo da faixa de valência (VBM) e para variações do *gap* de energia (não seus valores absolutos). Então, inicialmente, calculou-se o *band offset* de valência (VBO – *Valence Band Offset*) para a heterojunção dos nanofios de GaAs/AlAs fazendo uso da expressão (57) e obteve-se o valor de 0,26 eV. Para o cálculo do *band offset* de condução (CBO – *Conduction Band Offset*) foi necessário obter o valor do fundo da banda de condução (CBM). Para isso somou-se ao VBM de cada material o valor de *gap* experimental (SELL, D. D., 1972; LORENZ, M. R. et al, 1970) levando-se em conta a variação do valor de *band gap* calculado para as fases *bulk* e de nanofio de cada material, obtendo-se assim os valores de CBM. Por exemplo, no caso do GaAs, o valor calculado de *band gap* para as fases cristalinas e de nanofio foram de 1,304 e 1,984 eV, respectivamente, o que resulta numa variação de *band gap* de 0,68 eV. Somou-se então ao VBM do nanofio o valor de *band gap* experimental da fase cristalina de GaAs, 1,52

eV, acrescido dessa variação calculada de *band gap* entre as fases cristalina e de nanofio. Ou seja, somou-se nesse caso ao VBM do nanofio de GaAs o valor de $(1,52 + 0,68)$ eV. Com isso, a utilização da expressão (57) para o cálculo do *band offset* de condução resultou no valor de $-0,30$ eV. Pode-se observar esse esquema representativo do alinhamento para a heterojunção dos cristais de GaAs/AlAs na Figura 22:

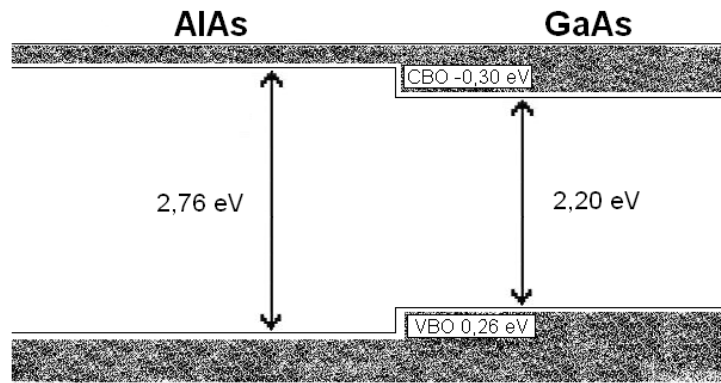


Figura 22 – Ilustração esquemática do *band offset* da heterojunção AlAs/GaAs (nanofios).

Através da figura acima constatamos que os cálculos realizados sugerem que o topo da banda de valência no GaAs está cerca de $0,26$ eV mais alto do que no AlAs. A base da banda de condução no GaAs está cerca de $0,30$ eV mais baixa do que no AlAs. A configuração é classificada como junção do tipo I ou *straddling*.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho realizou-se o estudo de primeiros princípios da estrutura eletrônica de nanofios de GaAs e AlAs, bem como nanofios da liga $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ (com a composição x variando 0,10; 0,15; 0,30; 0,45; 0,60; 0,75 e 0,90) e da heterojunção dos nanofios GaAs/AlAs. Os cálculos foram realizados utilizando-se a teoria do funcional da densidade dentro da aproximação da densidade local para o termo de troca e correlação. As interações entre o caroço iônico e os elétrons de valência foram descritas por meio de pseudopotenciais suaves e não locais.

Calculou-se o parâmetro de rede, o módulo de compressibilidade e a estrutura de bandas para os cristais de GaAs e AlAs. Os valores de banda proibida (*band gap*) obtidos foram de 1,304 eV para o GaAs, *gap* direto no ponto Γ , e 1,385 eV para o AlAs, *gap* indireto entre os pontos Γ e X. Tais resultados mostraram-se em boa concordância com valores teóricos existentes na literatura.

Aplicou-se então esta mesma metodologia de cálculo para o estudo dos nanofios de GaAs, AlAs, suas ligas AlGaAs e sua heterojunção GaAs/AlAs. A estrutura de bandas e a densidade de estados dos nanofios de GaAs e AlAs mostraram que estes nanofios apresentam o caráter semicondutor e *gap* direto com valores de 1,984 eV e 1,933 eV, respectivamente.

Foi observada uma alteração na ordem dos valores de *gap* em relação às fases cristalinas, com o *gap* do GaAs sendo maior que o *gap* do AlAs no caso dos nanofios. Essa alteração do ordenamento dos valores de *gap* foi associada a um efeito mais pronunciado do confinamento quântico devido a redução dimensional sobre o GaAs. Essa maior influência sobre o GaAs está associada ao menor valor da massa efetiva desse material.

O estudo das ligas de AlGaAs mostrou que tanto os valores de *gap* quanto de potencial eletrostático médio para as diferentes composições estudadas seguem muito proximamente o comportamento predito pela Lei de Vegard.

O estudo da heterojunção de nanofios de GaAs/AlAs mostrou um descasamento nos topos da faixa de valência de 0,26 eV com um alinhamento de bandas do tipo I, sendo o topo da faixa de valência localizada no GaAs. Os resultados dos cálculos para a heterojunção na

fase *bulk* determinaram um alinhamento de bandas do tipo I também, com um *band offset* de valência de 0,43 eV.

Esses resultados mostram que tanto o confinamento quântico devido a redução dimensional quanto a variação na composição dos nanofios podem ser explorados para obter-se valores desejados de *band gap* e de alinhamento de bandas em heteroestruturas para dispositivos ótico-eletrônicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARTACHO, E.; SÁNCHEZ-PORTAL, D.; ORDEJÓN, P.; GARCIA, A.; SOLER, J. M. Linear-scaling ab-initio calculations for large and complex systems. **Phys. Stat. Sol. (b)** 215, 809 (1999).

AUFBAU PRINCIPLE. In: WIKIPEDIA. Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/Aufbau_principle/>. Acesso em: 20 nov. 2007.

BACHELET, G. B.; HAMANN, D. R.; SCHLUTER, M. Pseudopotentials that work: From H to Pu. **Phys. Rev. B** 29, 4199 (1982).

CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. **Phys. Rev. Lett.** 45, 566 (1980).

CHEN, C. et al. Self-Directed Growth of AlGaAs Core-Shell Nanowires for Visible Light Applications. **Nano Letters.** 7, 2584 (2007).

CHIQUITO, A. J.; LANCIOTTI, F. J. Super-redes semicondutoras: Um laboratório de Mecânica Quântica. **Rev. Bras. Ens. Fís.** 26, (nº4) 315 (2004).

CHISTENSEN, N. E. Dipole effects and band offsets at semiconductor interfaces. **Phys. Rev. B** 37, (nº 9) (1988).

DANDREA, R. G.; DUKE, C. B.; ZUNGER, A. Interfacial atomic structure and band offsets at semiconductor heterojunctions. **J. Vac. Sci. Technol. B**, 10(4), Jul/Aug 1992.

DUAN, X. F.; HUANG, Y.; CUI, Y.; WANG, J. F.; LIEBER, C. M. Synthesis and Characterization of Lanthanide Hydroxide Single-Crystal Nanowires. **Nature**, 409, 66 (2001).

ELETRONEGATIVITY. In: WIKIPEDIA. Disponível em:
<<http://en.wikipedia.org/wiki/Electronegativity/>>. Acesso em 21 nov. 2007.

GUDIKNEN, M. S.; LAUHON, L. J.; WANG, J.; SMITH, D. C.; LIEBER, C. M. Large-scale hierarchical organization of nanowire arrays for integrated nanosystems. **Nature** 415, 617 (2002).

HAMANN, D. R.; SCHLÜTER, M.; CHIANG, C. Norm-Conserving Pseudopotentials. **Phys. Rev. Lett.** 43, 1494 (1979).

HERRING, C. A New Method for Calculating Wave Functions in Crystals. **Phys. Rev.** 57, 1169 (1940).

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas **Phys. Rev. B** 864, 136 (1964).

IHN, S.-G.; SONG, J.-I.; KIM, Y.-H.; LEE, J. Y. GaAs nanowires on Si substrates grown by a solid source molecular beam epitaxy. **Appl. Phys. Lett.** 89, 053106 (2006).

JUNQUERA, J.; PAZ, O.; SÁNCHEZ-PORTAL, D.; ARTACHO, E. Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations. **Phys. Rev. B** 64, 235111 (2001).

KERKER, G. P. Non-Singular Atomic Pseudopotentials for Solid-State Applications. **Journ. Phys. C** 13, 189 (1978).

KITTEL, C.; **Introduction to Solid State Physics**, John Wiley, 8^o Ed. (2004).

KLEINMAN, L.; BYLANDER, D. M. Efficacious Form for Model Pseudopotentials. **Phys. Rev. Lett.** 48, 1425 (1982).

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Phys. Rev. A** 11331, 40 (1965).

KROEMER, H. Quasielectric fields and band offsets: teaching electrons new tricks. **Reviews of Modern Physics** 73, 783 (2001).

LAMBRECHT, W. R. L.; SEGALL, B. Electronic-structure study of the (110) inversion domain boundary in SiC. **Phys. Rev. B** 41 (n° 12) (1990).

LANDOLT-BÖRNSTEIN, **Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology-Crystal and Solid State Physics**, Vol. 18, Springer, Berlin (1984).

LIEBER, C. M. Semiconductor nanowires: Building blocks for nanoscale science and technology. **Sci. Am.** 285, 58 (2001).

LORENZ, M. R.; CHIKOTKA, R.; PETTIT, G. D.; DEAN, P. J. Fundamental Absorption Edge of AlAs and AlP. **Solid State Commun.** 8, 693 (1970).

LOUIE, S. G.; FROYEN, S.; COHEN, M. L. Non-Linear Ionic Pseudopotentials in Spin-Density-Functional Calculations. **Phys. Rev. B** 26 (1982).

MCSKIMIN, H. J.; JAYARAMAN, A.; ANDREATCH, P. J. Elastic Moduli of GaAs at Moderate Pressures and Evaluation of Compression to 250 KBar. **Appl. Phys.** 38, 2362 (1967).

MEINECKE, Ch.; VOGT, J.; BAUER, J.; GOTTSCHALCH, V.; Butz, T. Electrical properties of nominally undoped silicon nanowires grown by molecular-beam epitaxy. **Phys. Rev. B** 260 (2007).

MENÉNDEZ, J.; PINCZUK, A.; WERDER, D. J.; VALLADARES, J. P.; CHIU, T. H.; TSANG, W. T. Band Lineups at the GaSb-Al_xGa_{1-x}Sb Hetero-Junction- Experimental-Evidence for a New Common Anion Rule. **Solid State Commun.** 61, 703 (1987).

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

MULLIN, J. B.; STRAUGHAN, B. W.; DRISCOLL, C. M. H.; WILLOUGHBY, A. F. W. Gallium arsenide (GaAs), lattice parameter, thermal expansion. **Inst. Phys. Conf. Ser.** 24, 275 (1965).

NAGY, A.; PARR, R. G. Density-Functional Theory as Thermodynamics. **Proce. Indian Academy of Sciences-Chem. Sci.** 106, 217 (1994).

NANOWIRES. In: II. PHYSIKALISCHES Institut. Germany: Friedrich-Hund-Platz 1, 37077 Göttingen. Disponível em: <http://physik2.uni-goettingen.de/faculty/4_ronning/Nanowires/>. Acesso em: 15 dez. 2007.

ORDEJÓN, P.; SÁNCHEZ-PORTAL, D.; ARTACHO, E.; SOLER, J. M.; GARCIA, A.; **User's Guide SIESTA**, Madri, Espanha (1987).

OUATTARA, L. et al. GaAs/AlGaAs nanowire heterostructures studied by scanning tunneling microscopy. **Nano Letters**. Vol. 7, (n° 9), 2859 (2007).

PAYNE, M. C. et al. Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. **Reviews of Modern Physics**, vol. 64, (n° 4) (1992).

PEARSON, W. B.; **A Handbook of Lattice Spacings and Structure of Metals and Alloys**, Pergamon-Press, Oxford - London, 1967.

PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Phys. Rev. B** 23, 5048 (1981).

PHILLIPS, J. C.; KLEINMAN, L. New Method for Calculating Wave Functions in Crystals and Molecules. **Phys. Rev.** 116, 287 (1959).

SÁNCHEZ-PORTAL, D.; ORDEJÓN, P.; ARTACHO, E.; SOLER, J. M. Density-functional method for very large systems with LCAO basis sets. **Int. J. Quant. Chem.** 65, 453 (1967).

SANKEY, O. F.; NIKLEWSKI, D. J. Ab initio multicenter tight-binding model for molecular-dynamics simulations and other applications in covalent systems. **Phys. Rev. B** 40, 3979 (1989).

SCHLAGER, J. B.; SANFORD, N. A.; BERTNESS, K. A.; BARKER, J. M.; ROSHKO, A.; BLANCHARD, P. T. Growing Glowing Nanowires to Light Up the Nanoworld. **Appl. Phys.** (2006).

SELL, D. D. Resolved Free-Exciton Transitions in the Optical-Absorption Spectrum of GaAs. **Phys. Rev. B** 6, 3750 (1972).

SEMICONDUCTOR AlGaAs. In: IOFFE Physico-Technical Institute. Russian Federation: Polytekhnicheskaya, St. Petersburg. Disponível em: <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/>. Acesso em: 5 set. 2007.

SINGLETON, J.; **Band Theory and Electronic Properties of Solids**. Oxford University Press (2001).

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

TURTON, R. **The quantum dot, a journey into the future of microelectronics**. New York: Oxford University Press (1995).

WYCKOFF, R. W. G. **Crystal Structures**. New York: John Wiley & Sons, New York, London (1963).