

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

**NANOTUBOS DE NITRETO DE GÁLIO E NITRETO DE
ALUMÍNIO**

MONOGRAFIA

James Moraes de Almeida

Santa Maria, RS, Brasil

2008

NANOTUBOS DE NITRETO DE GÁLIO E NITRETO DE ALUMINIO

por

James Moraes de Almeida

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

Orientador: Prof. Dr. Paulo Cesar Piquini

Santa Maria, RS, Brasil

2008

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

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Monografia

NANOTUBOS DE NITRETO DE GÁLIO E NITRETO DE ALUMÍNIO

elaborada por
James Moraes de Almeida

como requisito parcial para obtenção do grau de
Bacharel em Física

COMISSÃO EXAMINADORA:

Luiz Fernando Schelp, Dr.
(Presidente)

Lucio Strazzabosco Dorneles, Dr. (UFSM)

Otavio Costa Acevedo, Dr. (UFSM)

Santa Maria, 30 de janeiro de 2008.

© 2008

Todos os direitos autorais reservados a James Moraes de Almeida. A reprodução de partes ou do todo deste trabalho só poderá ser feita com autorização por escrito do autor.

Endereço: Rua Oscar Ferreira, n. 350, Bairro São José, Santa Maria, RS, 97095-490

Fone (0xx55) 32265242; End. Eletr: carnachion@gmail.com

AOS MEUS PAIS, POR SEMPRE ME APOIAREM MESMO QUANDO O QUE ESCOLHI
NÃO ERA O QUE ELES SONHAVAM PARA MIM.

AGRADECIMENTOS

- AO PROFESSOR PIQUINI, POR SUA ENORME DEDICAÇÃO E PACIÊNCIA AO ME ORIENTAR.
- AO PROFESSOR SCHELP, QUE ME AJUDOU EM MOMENTOS DE GRANDE NECESSIDADE.
- AO PROFESSOR CELSO, POR SEUS ENSINAMENTOS E TAMBÉM PELA AJUDA QUANDO PRECISEI.
- AO PROFESSOR AGUINALDO, POR SEMPRE ESCLARECER MINHAS DÚVIDAS E SER MUITO PRESTATIVO.
- AO MEU IRMÃO, FRANCIS, POR SEMPRE ME AJUDAR NAS GRANDES ESCOLHAS.
- A TACIANA, MINHA NAMORADA, POR ENTENDER OS MOMENTOS DE AUSÊNCIA PARA ESTUDAR.
- AO MAURÍCIO, POR SER UM ÓTIMO COLEGA E SEMPRE ME AJUDAR QUANDO EU PEDI.
- AO GUERRA, PELOS GRANDES MOMENTOS DE DESCONTRAÇÃO, E PELOS COSTELÕES.
- AO FÁBIO, PELO COLEGUISMO.
- AOS DEMAIS COLEGAS DE GRADUAÇÃO.
- A TODOS MEUS AMIGOS E QUE DE UMA MANEIRA OU OUTRA ME AJUDARAM E COMPREENDERAM MINHA AUSÊNCIA.
- PESQUISA DESENVOLVIDA COM O AUXÍLIO DO CENAPAD-SP (CENTRO NACIONAL DE PROCESSAMENTO DE ALTO DESEMPENHO EM SÃO PAULO), PROJETO UNICAMP / FINEP - MCT.
- AO CNPQ PELO APOIO FINANCEIRO.

A ESPERANÇA É A ÚLTIMA QUE MORRE...

...MAS MORRE.

(Péricles do Prado Turnes)

RESUMO

Monografia

Curso de Bacharelado em Física
Universidade Federal de Santa Maria

NANOTUBOS DE NITRETO DE GÁLIO E NITRETO DE ALUMÍNIO

AUTOR: JAMES MORAES DE ALMEIDA

ORIENTADOR: PAULO CESAR PIQUINI

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

Nesta monografia fizemos o estudo da estrutura eletrônica de nanotubos de nitreto de gálio (GaN) e nitreto de alumínio (AlN), ligas de nanotubos $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, bem como de heterojunções entre nanotubos de GaN/AlN e $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{AlN}$. Nossos cálculos foram feitos utilizando a teoria do funcional da densidade (DFT), usando a aproximação da densidade local (LDA) para o termo de exchange e correlação. Estudamos nanotubos (10,0) de GaN, AlN e suas ligas, usando de células unitárias contendo 120 átomos, o que corresponde a três células unitárias mínimas ao longo do eixo dos nanotubos e diâmetros em torno de 10 Angstroms. As propriedades das ligas $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x=0,1;0,3;0,5;0,7$) foram determinadas a partir de uma média sobre cinco realizações aleatórias independentes para cada composição. Obtivemos os gaps para os nanotubos puros e suas ligas, e um ajuste quadrático dos valores de *band gap* em função da concentração de alumínio mostra um valor de *bowing coefficient* de -0,1442 eV. Determinamos ainda o valor do potencial eletrostático médio para os nanotubos e suas ligas, e fizemos o mesmo tipo de ajuste quadrático obtendo um *bowing coefficient* de -0,2799 eV. Calculamos o descasamento das bandas de valência e condução das heterojunções entre nanotubos de GaN/AlN e estimamos para as heterojunções $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{AlN}$. Todas as heterojunções estudadas apresentam um descasamento de bandas do tipo II.

Palavras-chave: nanotubos; heterojunções; funcional da densidade

ABSTRACT

Monograph

Curso de Bacharelado em Física
Universidade Federal de Santa Maria**GALLIUM NITRIDE AND ALUMINIUM NITRIDE NANOTUBES**

AUTHOR: JAMES MORAES DE ALMEIDA

ADVISER: PAULO CESAR PIQUINI

Santa Maria, January 30th 2008.

We performed a study of the electronic structure of gallium nitride (GaN) and aluminium nitride (AlN) nanotubes, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ nanotube alloys, as well as heterojunctions between GaN/AlN and $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{AlN}$ nanotubes. Our calculations were done using the density functional theory (DFT) within the local density approximation for the exchange and correlation term. We studied (10,0) GaN, AlN nanotubes and their alloys using unit cells contained 120 atoms, which corresponds to three primitive unit cells along the axis. The properties of the alloy nanotubes $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ were determined through an average over five different independent random configuration for each composition. We determined the band gaps for the pure nanotubes and their alloys. A quadratic fit of the band gap values as a function of the Al concentration shows a bowing coefficient of -0,1442 eV. We also determined the average electrostatic potential for the nanotubes and alloys, and performed a quadratic fit of these values obtaining a bowing coefficient of -0,2799 eV. We calculated the valence band offset of the GaN/AlN heterojunction and estimated the band offset for the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ heterojunctions. All studied heterojunctions present type II band offset.

keywords: nanotubes; heterojunctions; density functional

SUMARIO

1 INTRODUÇÃO	10
1.1 Justificativa	10
1.2 Objetivos.....	12
2 METODOLOGIA	13
2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer.....	13
2.2 Pseudopotenciais	14
2.2.1 Ondas planas ortogonalizadas (OPW).....	15
2.2.2 Pseudopotenciais de norma conservada	17
2.3 Teoria do funcional da densidade (DFT).....	21
2.4 Bases	23
2.5 Nanotubos	24
2.5.1 Quiralidade	24
2.5.2 Heterojunções.....	26
3 RESULTADOS.....	29
3.1 Pseudopotenciais gerados	29
3.2 Nitreto de gálio (GaN)	31
3.3 Nanotubos	33
5 CONCLUSÃO	46
6 REFERÊNCIAS.....	47

1 INTRODUÇÃO

Desde 1959, Feynman já dizia que se fosse possível lidar com os materiais em escalas muito pequenas teríamos uma infinidade de aplicações técnicas possíveis, como escrever todos os 24 volumes da enciclopédia britânica na cabeça de um alfinete. Para isso as letras da enciclopédia teriam que ser diminuídas em 25000 vezes. Na escala deste exemplo, o ponto final de uma frase teria 8 nanômetros de diâmetro, ou seja aproximadamente 8 átomos de um metal comum. Muitas das previsões de Feynman se confirmaram e atualmente a manipulação de materiais em escalas muito pequenas já é possível, pois com técnicas sofisticadas, como litografia com ultra violeta extremo¹ ou litografia imersa², podemos produzir materiais em escala nanométrica. Esses materiais apresentam propriedades muito diferentes de suas formas de *bulk*. Isso acontece devido a efeitos quânticos e efeitos de superfície, pois quando temos estruturas em escala nanométrica temos poucos átomos constituindo o material, então a razão entre átomos de superfície e átomos de “*bulk*” aumenta muito e os efeitos de superfície passam a ser predominantes. Os efeitos quânticos ganham relevância quando há confinamento espacial do material em escala nanométrica. No caso de nanotubos, podemos dizer que todos os átomos são de superfície e estão confinados a uma estrutura quase unidimensional. Devido a isto, estes materiais apresentam propriedades diferentes de suas formas de *bulk*. Hoje em dia, o estudo de materiais em nanoescala representa uma das fronteiras em Física, Química e Biologia, sendo uma das áreas com maior crescimento e com potenciais aplicações das mais diversas, devido às suas propriedades bastante seletivas.

1.1 Justificativa

A realização do presente trabalho justifica-se devido à vasta aplicação já existente do nitreto de gálio (GaN), em sua forma *bulk*, em LEDs, lasers, sensores, dispositivos resistentes a altas temperaturas e altas voltagens, entre outras. Possíveis novas aplicações para o nitreto de gálio na forma de nanotubo dependerão da variação das propriedades desse material quando da redução de sua dimensionalidade em relação a suas formas de *bulk*.

Seu uso, na forma *bulk*, na área de dispositivos eletrônicos é muito grande, porque possui propriedades como o funcionamento em temperaturas mais elevadas que o silício e alta capacidade térmica. Puro, tem grande resistência a quebras e rachaduras. Uma aplicação direta deste material nos dias de hoje são os LEDs (light-emitting diode). Estes são usados como fonte de luz em celulares, computadores, e eletrodomésticos em geral. Os LEDs inicialmente só existiam nas cores de menor frequência, e com brilho muito pequeno, devido aos materiais utilizados para sua construção. Foram inventados os LEDs azuis³, mas seu brilho não era o suficiente para que enxergássemos o LED acesso na luz do dia. Com o nitreto de gálio foi possível que os LEDs azuis alcançassem um patamar aceitável de brilho para serem usados em dispositivos comerciais⁴. Usando ligas de nitreto de gálio com nitreto de alumínio e nitreto de índio foi possível alcançar frequências ainda maiores. Hoje em dia, já existem LEDs na faixa do ultravioleta. O mercado de LEDs em 2004 atingiu a cifra de três bilhões de dólares, sendo os LEDs brancos responsáveis por 50% do mercado de LEDs de GaN⁵.

Uma aplicação recente do nitreto de gálio é a fabricação de lasers azuis⁶, usados nas novas gerações de leitores óticos (Blu-Ray e HD-DVD) que substituirão os DVDs. O uso de lasers azuis é relevante porque, com um menor comprimento de onda do laser, é possível aumentar a densidade de informação armazenada no disco a ser lido, permitindo assim um maior armazenamento sem aumentar o tamanho do disco, como no caso dos discos Blu-Ray, que armazenam cinco vezes mais dados que um disco DVD. Futuramente, estima-se que serão usados lasers ultravioletas para obter uma densidade ainda maior de informações nos discos, Para isso, possivelmente sejam usadas ligas de nitreto de gálio com nitreto de alumínio e nitreto de índio.

As aplicações citadas anteriormente estão relacionadas as propriedades ópticas do nitreto de gálio e suas ligas, mas existem aplicações em outras áreas importantes, como em dispositivos de rede sem fio *WiMAX*^{7,8}, os quais utilizam nitreto de gálio em seus chips. Como outras aplicações, têm-se ainda a construção de dispositivos eletrônicos que operem em altas temperaturas, como em automóveis, eletrônicos de alta voltagem, sensores de chamas, sensores de calor, e sensores de pressão.

Como é possível notar as aplicações na forma *bulk* são vastas. O interesse neste trabalho é explorar as propriedades deste material e suas ligas na forma de

nanotubo, já que a maioria dos materiais tem suas propriedades alteradas nessa escala de tamanho. É importante ressaltar que os nanotubos de GaN já são atualmente sintetizados^{9,10,11}.

1.2 Objetivos

Este trabalho tem o objetivo de analisar as propriedades eletrônicas e estruturais dos nanotubos de GaN e AlN, bem como ligas $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Para isso empregaremos a teoria do funcional da densidade dentro da aproximação da densidade local (LDA) para a solução das equações de Kohn-Sham.

Determinamos a variação do gap e do potencial eletrostático médio das ligas em função da concentração de Al, e também o *bowing coefficient* dessas propriedades nas ligas. Este coeficiente torna possível determinar a variação do gap em função da concentração de Al nas ligas de nanotubos GaAlN. Calculamos ainda o descasamento de bandas (*band offset*) da heterojunção entre tubos de GaN e AlN e estimamos o descasamento de bandas para heterojunções entre os tubos de AlN e/ou GaN e tubos $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x=0.1,0.3,0.5,0.7,0.9$).

2 METODOLOGIA

Para descrevermos as propriedades eletrônicas destes sistemas, precisamos usar a mecânica quântica. Esta tarefa não é das mais simples, pois teremos que calcular a função de onda de todos os núcleos e elétrons do sistema, logo é impraticável tentar resolver este problema sem aproximações ou simplificações, mesmo com os computadores mais rápidos que existem atualmente.

Abordaremos então as técnicas utilizadas para facilitar a descrição de sólidos e sistemas nanométricos, usando simplificações. Desse modo, poderemos utilizar simulações computacionais para descrever com boa aproximação as propriedades do sistema, com computadores disponíveis comercialmente. As técnicas de simulação a serem empregadas são desenvolvidas de maneira a descrever, com grande precisão, as propriedades relevantes do sistema que vamos simular. Descrevemos a seguir algumas destas técnicas, como os pseudopotenciais, assim como faremos uma breve descrição da teoria do funcional da densidade.

2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Para resolvermos nosso problema quântico de muitos corpos devemos resolver a equação de Schrödinger do sistema, que é dada por:

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

onde o hamiltoniano $H(\vec{r}, \vec{R})$ é:

$$H(\vec{r}, \vec{R}) = T_i(\vec{R}) + V_{ii}(\vec{R}) + T_e(\vec{r}) + V_{ee}(\vec{r}) + V_{ie}(\vec{r}, \vec{R})$$

onde $T_i(\vec{R}) = \sum_k \frac{\vec{P}_k^2}{2M_k}$ é o termo correspondente a energia cinética dos íons, $V_{ii}(\vec{R}) = \frac{1}{2} \sum_{kk'} \frac{Z_k Z_{k'}}{|\vec{R}_k - \vec{R}_{k'}|}$ é potencial de interação íon-íon, $T_e(\vec{r}) = \sum_i \frac{\vec{P}_i^2}{2}$ é o termo associado a energia cinética dos elétrons, $V_{ee}(\vec{r})$ é o potencial de interação elétron-elétron, e $V_{ie}(\vec{r}, \vec{R}) = - \sum_{ki} \frac{Z_k}{|\vec{R}_k - \vec{r}_i|}$ é o potencial de interação íon-elétron.

Podemos simplificar o problema, pois os núcleos se movem com uma velocidade muito menor do que os elétrons, devido à grande diferença entre suas

massas. Dessa forma, os elétrons responderão instantaneamente a qualquer movimento do núcleo. Isso nos permite escrever a função de onda do sistema como um produto entre uma função que depende somente das coordenadas nucleares $\phi(\vec{R})$ e uma função que depende das coordenadas eletrônicas $\Psi(\vec{r}; \vec{R})$, e que contém as coordenadas nucleares como parâmetros.

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

Isso permite a separação dos movimentos nucleares e eletrônicos, desacoplando suas equações e simplificando bastante o problema. Substituímos essa função de onda produto na equação de Schrödinger e utilizando o método de separação de variáveis. Assim obtemos as seguintes equações:

$$\begin{aligned} [T_i(\vec{R}) + E_e]\phi(\vec{R}) &= E\phi(\vec{R}) && \text{Parte nuclear} \\ [V_{ii}(\vec{R}) + T_e(\vec{r}) + V_{ee}(\vec{r}) + V_{ie}(\vec{r}, \vec{R})]\Psi(\vec{r}; \vec{R}) &= E_e\Psi(\vec{r}; \vec{R}) && \text{Parte eletrônica} \end{aligned}$$

onde:

$$\begin{aligned} E &= E_e + K_i(\vec{R}) \\ E_e &= K_e(\vec{r}) + E_{ee}(\vec{r}) + E_{ie}(\vec{r}; \vec{R}) + E_{ii}(\vec{r}) \end{aligned}$$

$K_i(\vec{R})$ é a energia cinética dos íons, $K_e(\vec{r})$ é a energia cinética dos elétrons, $E_{ee}(\vec{r})$ é a energia da interação elétron-elétron, $E_{ie}(\vec{r}; \vec{R})$ é a energia da interação elétron-íon, e $E_{ii}(\vec{r})$ é a energia da interação íon-íon

Após a aplicação da aproximação de Born-Oppenheimer, resta ainda resolvermos as equações nucleares e eletrônicas. No restante desta seção, abordaremos algumas teorias que tratam do problema eletrônico. A resolução problema nuclear não será abordado nesta monografia.

2.2 Pseudopotenciais

O pseudopotencial é uma aproximação ao potencial real de um átomo. No potencial real temos uma interação do núcleo com os elétrons do átomo, e dos elétrons uns com os outros. Este é um sistema complexo, pois em um átomo temos

dezenas ou centenas de elétrons. Descrever o movimento de cada um deles se torna um desafio ainda maior quando trabalhamos com sólidos, que contém uma quantidade enorme de átomos. Entretanto, os elétrons das camadas mais internas estão mais fortemente ligados ao núcleo e praticamente não alteram seus níveis de energia quando o átomo é posto num meio material. Chamamos estes de elétrons de caroço. Já os elétrons mais externos, que são os que participam das ligações químicas e que interagem com o meio, são chamados de elétrons de valência. A idéia básica dos pseudopotenciais é considerar os elétrons do caroço mais o núcleo como formando um caroço iônico. O potencial atrativo deste caroço iônico será atenuado em relação ao potencial do núcleo, pois se somam as contribuições atrativas do núcleo e repulsivas dos elétrons do caroço. Os elétrons de valência estarão sob a ação deste pseudopotencial mais fraco. Isto facilita a descrição de um átomo, e obviamente a de um sólido, pois não se leva em conta explicitamente os elétrons do caroço, e podem-se tratar os elétrons de valência como sendo elétrons quase-livres. Estaremos a seguir escrevendo em mais detalhes as idéias envolvidas na construção e aplicação de pseudopotenciais.

2.2.1 Ondas planas ortogonalizadas (OPW)

Herring¹² propôs uma nova maneira de descrever os elétrons que estão quase livres em um cristal, os elétrons de valência. Trata-se de usar ondas planas ortogonais às funções de onda do caroço. Phillips e Kleinman¹³ (PK) basearam-se no modelo de Herring para construir um novo método. Segundo a proposta de PK, a função de onda para os elétrons tem uma parte suave ψ , que é descrita em termos de ondas planas, e uma parte localizada ϕ_c , que é escrita como uma combinação linear de auto estados de elétrons de caroço, como mostra a equação 1.

$$\psi = \phi + \sum_c b_c \phi_c \quad \mathbf{1}$$

Usando a aproximação de Herring, de que a função de onda ψ seja ortogonal aos auto estados do caroço obtemos o coeficiente b_c da equação 1. Como dito anteriormente os estados de caroço devem ser ortogonais aos estados de valência, ou seja, $\langle \phi_c | \psi \rangle = 0$, daí:

$$0 = \langle \phi_c | \phi \rangle + b_c \quad \mathbf{2}$$

$$b_c = -\langle \phi_c | \phi \rangle \quad \mathbf{3}$$

Nossa função de onda ψ deve satisfazer a equação de Schrödinger, então:

$$H\psi = E\psi \quad \mathbf{4}$$

O hamiltoniano do nosso sistema é dado por:

$$H = \frac{p^2}{2m} + V \quad \mathbf{5}$$

Reescrevendo a equação 4 usando 1 e 3 na notação de Dirac teremos:

$$H|\phi\rangle + \sum_c H|\phi_c\rangle b_c = E|\phi\rangle + \sum_c E|\phi_c\rangle b_c \quad \mathbf{6}$$

$$H|\phi\rangle - \sum_c E_c |\phi_c\rangle \langle \phi_c | \phi \rangle = E|\phi\rangle - \sum_c E |\phi_c\rangle \langle \phi_c | \phi \rangle \quad \mathbf{7}$$

$$H|\phi\rangle + \sum_c (E - E_c) |\phi_c\rangle \langle \phi_c | \phi \rangle = E|\phi\rangle \quad \mathbf{8}$$

Podemos ver na equação 8 que o somatório sobre todos os estados do caroço é um operador atuando sobre a parte suave da função de onda. Chamamos este operador, que representa um potencial repulsivo, de V_R :

$$V_R|\phi\rangle = \sum_c (E - E_c) |\phi_c\rangle \langle \phi_c | \phi \rangle \quad \mathbf{9}$$

Substituindo as equações 9 e 5 na equação 8, teremos:

$$\left(\frac{p^2}{2m} + V \right) |\phi\rangle + V_R|\phi\rangle = E|\phi\rangle \quad \mathbf{10}$$

$$\left(\frac{p^2}{2m} + V_{PS} \right) |\phi\rangle = E|\phi\rangle \quad \mathbf{11}$$

A equação 11 define o pseudopotencial V_{PS} , o qual é dado como a soma do potencial repulsivo da equação 9 V_R com o potencial real V . Vemos então que se substituirmos o potencial V da equação de Schrödinger pelo pseudopotencial V_{PS} teremos os mesmos autovalores E , como na equação 4 acima. Entretanto devemos

observar que a autofunção da equação de Schrödinger com o pseudopotencial não é mais a função de onda ψ , mas sim a pseudofunção de onda ϕ .

2.2.2 Pseudopotenciais de norma conservada

2.2.2.1 Hamann, Schluter e Chiang (HSC)

Os pseudopotenciais gerados utilizando o método OPW nos levam a um caroço duro, ou seja, na origem a repulsão é muito grande. Isso nos leva a funções de onda que fora da região do caroço diferem apenas por uma constante de normalização da função de onda real. O maior problema deste tipo de pseudopotencial é que a carga não é conservada, ou seja, em um sólido o número de elétrons não seria constante.

Hamann, Schluter e Chiang¹⁴ estipularam quatro condições para obter-se pseudopotenciais de norma conservada.

- A) Os autovalores da função de onda real e da pseudofunção de onda devem ser iguais para uma dada configuração atômica.

$$\varepsilon_l^{PS} = \varepsilon_l^{at} \quad \mathbf{12}$$

- B) A pseudofunção de onda e a função de onda real devem ser iguais, depois de um raio de corte escolhido.

$$R_l^{PS}(r) = R_l^{at}(r); \quad r \geq r_c \quad \mathbf{13}$$

- C) A integral de zero até o raio de corte da pseudofunção de onda e da função de onda real devem ser iguais para cada estado de valência.

$$\int_0^{r_c} |\phi_l^{PS}|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |\phi_l^{at}|^2 r^2 dr \quad \mathbf{14}$$

- D) A derivada logarítmica da pseudofunção de onda e da função de onda real e suas primeiras derivadas em relação à energia tem que ser iguais para $r \geq r_c$.

$$-2\pi \left[(r\phi)^2 \frac{d}{d\varepsilon} \frac{d}{dr} \ln \phi \right]_{r_c} = 4\pi \int_0^{r_c} \phi^2 r^2 dr \quad \mathbf{15}$$

A condição que nos dá a conservação da norma é a condição C), pois ela garantirá que a carga dentro do caroço será a mesma tanto para a pseudofunção de onda quanto para a função de onda real. A propriedade D) aliada à propriedade C) nos garantirá a transferibilidade de nosso pseudopotencial, isto é, o pseudopotencial descreverá corretamente os estados atômicos mesmo que estes estejam sujeitos a um campo externo, como o campo cristalino.

Para obter-se um pseudopotencial que satisfaça as condições acima, calcula-se inicialmente o átomo, considerando-se seu potencial real, isto é, todos os elétrons caroço e valência, explicitamente.

Escolhe-se uma função analítica que será uma função auxiliar na escolha do raio de corte, com as seguintes propriedades:

$$x \rightarrow \infty \Rightarrow f(x) \rightarrow 0 \quad \mathbf{16}$$

$$x \rightarrow 0 \Rightarrow f(x) \rightarrow 1, \text{ pelo menos tão rápido quanto } x^3. \quad \mathbf{17}$$

$$x \approx 1 \Rightarrow f(x) \rightarrow 0 \quad \mathbf{18}$$

Toma-se um raio de corte r_{cl} para cada momento angular l das funções de onda de valência (que separa a região do caroço da região de valência). Normalmente esse raio de corte é escolhido em função de 0.5 a 1.0 vezes raio do máximo mais externo da função de onda real. Isso nos dará um pseudopotencial da seguinte forma:

$$V_{ll}^{PS}(r) = \left[1 - f\left(\frac{r}{r_c}\right) \right] V(r) + c_l f\left(\frac{r}{r_c}\right) \quad \mathbf{19}$$

este pseudopotencial converge para $V(r)$ quando $r > r_{cl}$ e a constante c_l é ajustada de modo a fornecer uma solução sem nodos ω_{1l} da equação radial de Schrödinger, com autovalor ε_{1l} ,

$$H\omega_{1l} = \varepsilon_{1l}\omega_{1l} \quad \mathbf{20}$$

O autovalor ε_{1l} associado a autofunção ω_{1l} será igual ao autovalor ε_1 da função de onda real u_l .

$$Hu_l = \varepsilon_1 u_l \quad \mathbf{21}$$

Desse modo a condição A) é satisfeita, e ω_{1l} satisfaz a condição B) a menos de uma constante multiplicativa γ_l , a qual é definida tal que:

$$\gamma_l \omega_{1l}(r) \xrightarrow{r > r_c} u_l(r) \quad \mathbf{22}$$

Para satisfazer as propriedades B) a D) precisamos de outra função auxiliar g_l que altera a pseudofunção de onda ω_{1l} para ω_{2l} , que é dada da seguinte forma

$$\omega_{2l}(r) = \gamma_l \left[\omega_{1l}(r) + \delta_l g_l \left(\frac{r}{r_c} \right) \right] \quad \mathbf{23}$$

onde δ_l é uma constante a ser determinada.

A função auxiliar $g_l(x)$ tende a zero para $x > 1$ e comporta-se como x^{l+1} para valores pequenos de x . O comportamento assintótico das funções $f(x)$ e $g(x)$ deve ser tal que o pseudopotencial seja finito na origem, e não descontínuo como o potencial real. Para determinarmos δ_l usamos a condição de normalização de ω_{2l} :

$$\gamma_l^2 \int \left[\omega_{1l}(r) + \delta_l g_l \left(\frac{r}{r_c} \right) \right]^2 dr = 1 \quad \mathbf{24}$$

O pseudopotencial final V_{2l} que nos dá uma pseudofunção ω_{2l} sem nós e com autovalor ε_1 , é encontrado invertendo-se a equação radial de Schrödinger.

As funções de corte escolhidas por HSC foram as seguintes.

$$f(x) = \exp(-x^4) \quad \mathbf{25}$$

$$g(x) = x^{l+1} \exp(-x^4) \quad \mathbf{26}$$

Bachelet, Hamann, Schluter¹⁵ utilizaram o mesmo procedimento, alterando as funções de corte para:

$$f(x) = \exp(-x^{3,5}) \quad \mathbf{27}$$

$$g(x) = x^{l+1} \exp(-x^{3,5}) \quad \mathbf{28}$$

2.2.2.2 Troullier-Martins

Troullier e Martins¹⁶ partiram da idéia de Kerker¹⁷ de utilizar um polinômio como expoente da exponencial das funções de corte. Eles utilizaram as seguintes funções de corte:

$$f(x) = \exp(c_0 + c_2x^2 + c_4x^4 + c_6x^6 + c_8x^8 + c_{10}x^{10} + c_{12}x^{12}) \quad \mathbf{29}$$

$$g_l(x) = x^{l+1} \exp(c_0 + c_2x^2 + c_4x^4 + c_6x^6 + c_8x^8 + c_{10}x^{10} + c_{12}x^{12}) \quad \mathbf{30}$$

Com este polinômio inserido no expoente da exponencial teremos mais parâmetros a serem ajustados. Isso nos dá muito mais flexibilidade na determinação do pseudopotencial e da pseudofunção de onda. Como temos agora sete coeficientes a serem ajustados precisamos de mais condições de contorno para determiná-los. As condições para a determinação das constantes que aparecem nas funções de corte do pseudopotencial de Troullier-Martins são as seguintes:

A) Conservação da carga dentro do caroço, ou seja, para $r \leq r_{cl}$.

$$2c_0 + \ln \left[\int_0^{r_{cl}} r^{2(l+1)} \exp[2p(r) - 2c_0] dr \right] = \ln \left[\int_0^{r_{cl}} |R_l^{AE}(r)|^2 r^2 dr \right] \quad \mathbf{31}$$

B) A pseudofunção de onda deve ser igual à função de onda real em r_{cl} , isso leva a:

$$p(r_{cl}) = \ln \left[\frac{P(r_{cl})}{r_{cl}^{l+1}} \right] \quad \mathbf{32}$$

C) A derivada da pseudofunção de onda deve ser igual à derivada da função de onda real ($R_l^{AE}(r)$) em r_{cl} , isso leva a:

$$p'(r_{cl}) = \frac{P'(r_{cl})}{P(r_{cl})} - \frac{l+1}{r_{cl}} \quad \mathbf{33}$$

D) A segunda derivada da pseudofunção de onda deve ser igual à segunda derivada da função de onda real, que nos dá:

$$p''(r_{cl}) = 2V_{AE}(r_{cl}) - 2\varepsilon_l - \frac{2(l+1)}{r_{cl}} p'(r_{cl}) - [p'(r_{cl})]^2 \quad \mathbf{34}$$

E) A terceira derivada da pseudofunção de onda deve ser igual à terceira derivada da função de onda real, nos deixa com:

$$p''''(r_{cl}) = 2V'_{AE}(r_{cl}) + \frac{2(l+1)}{r_{cl}^2} p'(r_{cl}) - \frac{2(l+1)}{r_{cl}} p''(r_{cl}) - 2p'(r_{cl})p''(r_{cl}) \quad 35$$

F) A quarta derivada da pseudofunção de onda deve ser igual à quarta derivada da função de onda real, assim ficamos com a equação:

$$p''''(r_{cl}) = 2V''_{AE}(r_{cl}) - \frac{4(l+1)}{r_{cl}^3} p'(r_{cl}) + \frac{4(l+1)}{r_{cl}^2} p''(r_{cl}) - \frac{2(l+1)}{r_{cl}} p'''(r_{cl}) - 2[p''(r_{cl})]^2 - 2p'(r_{cl})p'''(r_{cl}) \quad 36$$

G) A curvatura zero do pseudopotencial na origem, ou seja, $V''_{scl,l}(0) = 0$:

$$c_2^2 + c_4(2l+5) = 0 \quad 37$$

Com todas essas condições podemos determinar o pseudopotencial e a pseudofunção de onda, que neste caso serão bem suaves. O fato das quatro primeiras derivadas serem iguais nos dá um ótimo “casamento” entre a pseudofunção de onda e a função de onda real no raio de corte. Além de ser constante na origem este pseudopotencial tem sua curvatura igual a zero. Assim temos um pseudopotencial muito suave, e bem mais simples que o potencial real. Estes pseudopotenciais reduzem enormemente o custo computacional.

2.3 Teoria do funcional da densidade (DFT)

Mesmo com as aproximações apresentadas na seção 2.2 a solução do problema eletrônico é extremamente complexa. A teoria mais empregada atualmente para a solução do problema eletrônico é a teoria do funcional da densidade^{18,19}. Na teoria do funcional da densidade a variável básica passa a ser a densidade eletrônica do sistema, em lugar da função de onda de muitos elétrons.

Os pioneiros em utilizar a densidade eletrônica como variável básica para descrever o sistema foram Thomas²⁰ e Fermi²¹. Os trabalhos de Hohenberg e Kohn²², e Kohn e Sham²³ fundamentaram a teoria e descreveram as equações básicas que permitem resolver o problema eletrônico.

Dentro da teoria do funcional da densidade, todos os sistemas eletrônicos terão sua energia total descrita como um funcional universal da densidade

eletrônica. O termo não universal, que diferencia os sistemas uns dos outros, é o termo de potencial externo. Apesar de ser em princípio exata, não se conhece a forma universal de um dos termos da energia total, qual seja, a do funcional de troca e correlação.

Os dois teoremas básicos da DFT são os seguintes:

1º Teorema: O potencial externo $V(\vec{r})$ é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$.

Supõe-se que podemos ter dois potenciais diferentes V e V' que levam a uma mesma densidade ρ . Desta forma, as energias E e E' dos sistemas sob cada potencial V e V' seriam diferentes. Assumindo essas hipóteses, Hohenberg e Kohn²⁴ chegaram à seguinte consequência:

$$E + E' < E + E' \quad \mathbf{38}$$

o que é um absurdo. Assim, dois potenciais diferentes não podem estar relacionados a uma mesma densidade.

2º Teorema: A densidade associada ao estado fundamental ($\rho_0(\vec{r})$) leva a uma energia mais baixa que qualquer outra densidade usada para descrever o sistema.

A energia do sistema é escrita como um funcional da densidade:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_H[\rho] + V[\rho] \quad \mathbf{39}$$

onde $T_s[\rho]$ é a energia cinética de um gás de partículas não interagentes. $V_H[\rho]$ é o termo da interação coulombiana entre os elétrons e $V_{xc}[\rho]$ é o termo de troca e correlação, e $V[\rho]$ é o potencial externo. Podemos reescrever o funcional da energia como:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} + V_{xc}[\rho] + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad \mathbf{40}$$

Não se conhece a forma funcional exata para o termo $V_{xc}[\rho]$. Deste modo aproximações para este termo terão que ser empregadas para o tratamento de casos reais.

Para determinarmos a densidade do sistema, no estado fundamental o que fazemos é minimizar o funcional da energia sujeito ao vínculo de que o número de

partículas seja constante. Para isso utilizamos multiplicadores de Lagrange. Substituindo $E[\rho]$ na equação abaixo:

$$\frac{\delta}{\delta \rho} \{E[\rho] - \mu[\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N]\}_{\rho=\rho_0} = 0 \quad 41$$

Fazendo esta derivada²⁵, obtemos:

$$\frac{\delta T_s[\rho_0]}{\delta \rho_0} + \frac{\delta V_{xc}[\rho_0]}{\delta \rho_0} + V(\vec{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' - \mu = 0 \quad 42$$

A partir de 42 podemos encontrar a densidade eletrônica resolvendo as equações de Khon-Sham que seguem abaixo.

$$\left[-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r})\right]\phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\phi_i(\vec{r}) \quad 43$$

$$\rho_0 = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad 44$$

onde

$$V_{eff}(\vec{r}) = V(\vec{r}) + \frac{\delta V_{xc}[\rho_0]}{\delta \rho_0} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' \quad 45$$

A energia total do estado fundamental do sistema é dada por:

$$E[\rho_0] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \iint \frac{\rho_0(\vec{r})\rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' - \int \rho_0(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} + E_{xc}[\rho_0] \quad 46$$

Para o potencial de *exchange* e correlação, estaremos usando a aproximação LDA (*Local Density Approximation*). Neste trabalho estaremos usando a parametrização de Perdew-Zunger²⁶ para a solução de Ceperley e Alder²⁷ de um gás de elétrons homogêneo.

2.4 Bases

O programa que utilizamos em nossas simulações é o SIESTA³³ (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms). Ele usa orbitais atômicos numéricos (NAO) para resolver as equações de Khon-Sham. O nome dado a essas bases atômicas é derivado da química quântica²⁸. A mais simples dessas bases e que conseqüentemente a que leva a cálculos mais rápidos é a chamada

single- ζ . Este conjunto de bases possui apenas uma função radial por orbital ocupado no átomo isolado. Com esta base ganhamos no desempenho computacional, mas perdemos na flexibilidade na descrição das ligações químicas.

A base *double- ζ* tem mais flexibilidade. Nesse caso teremos duas funções associadas a cada orbital ocupado²⁹, as duas funções desta base tem alargamentos espaciais distintos, uma mais restrita espacialmente e a outra decaindo mais lentamente em função da distância ao centro atômico

Soler e colaboradores³³ analisaram o desempenho das bases implementadas no programa SIESTA e concluíram que, a base *Double- ζ* com a adição de uma função de polarização resultam num compromisso ótimo entre precisão nos resultados e custo computacional. Já a base SZ é considerada a base mínima, apropriada para simulações semi quantitativas. Em nosso trabalho estaremos utilizando o conjunto de bases *Double- ζ* com a adição de uma função de polarização.

2.5 Nanotubos

2.5.1 Quiralidade

Uma das características dos nanotubos e de sistemas nanoestruturados em geral é que estes apresentam propriedades bastante específicas. Pequenas diferenças entre nanotubos de um mesmo material podem mudar completamente as suas propriedades. O desafio científico e tecnológico é determinar como estas propriedades variam em função da dimensão dessas nanoestruturas e sermos capazes de sintetizar seletivamente nanoestruturas com propriedades específicas.

Uma das características que pode alterar completamente as propriedades de um nanotubo é a sua quiralidade. A quiralidade está relacionada ao tipo de estrutura atômica do nanotubo, por exemplo, nanotubos de carbono podem ser metálicos ou semi-condutores dependendo somente de sua quiralidade.

Para entendermos o que é a quiralidade, usaremos o exemplo dos nanotubos de carbono. A estrutura atômica desses nanotubos pode ser entendida a partir do enrolamento de uma folha de grafite (grafeno). Dependendo de como enrolamos o grafeno poderemos ter uma ou outra quiralidade, de acordo com a figura 1.

Para definirmos os diferentes nanotubos que podem ser obtidos faz-se uso do vetor quiral, que é definido em termos de dois números inteiros (n,m) . A figura 2 ilustra a forma desses vetores quirais numa folha de grafite típica.

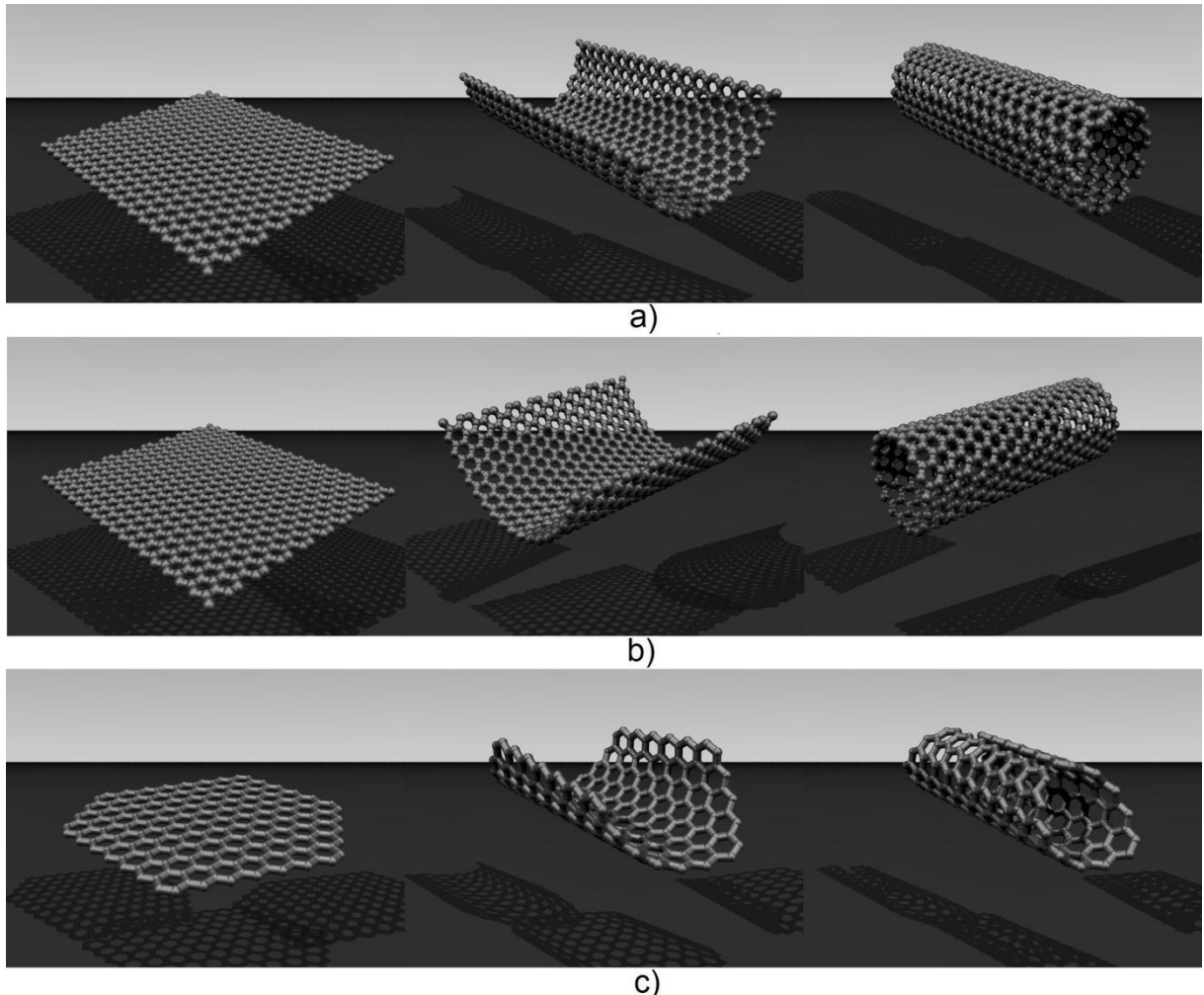


Figura 1³⁰ Imagem explicativa sobre a quiralidade de nanotubos a) representação de enrolamento de um nanotubo *arm-chair*, b) representação de enrolamento de um nanotubo *zig-zag*, c) a) representação de enrolamento de um nanotubo quiral.

Dado os vetores da base da rede hexagonal do grafeno, podemos definir um vetor quiral do nanotubo como os múltiplos inteiros desses vetores de base, que definem a seção da folha que será enrolada para formar o nanotubo. Por exemplo, o vetor do nanotubo *zig-zag* $(11,0)$ é definido, como sendo 11 vezes o vetor \vec{a}_1 e zero vezes o vetor \vec{a}_2 da rede hexagonal do grafeno. Esse vetor quiral definirá o corte a ser realizado na folha e conseqüentemente a forma do nanotubo a ser gerado.

Temos três classificações para quiralidade de um nanotubo, 1) *zig-zag*: é um nanotubo o qual o vetor quiral é da forma $(n,0)$, 2) *arm-chair*: o vetor quiral deste nanotubo é da forma (n,n) e 3) quiral: o vetor quiral é da forma (n,m) .

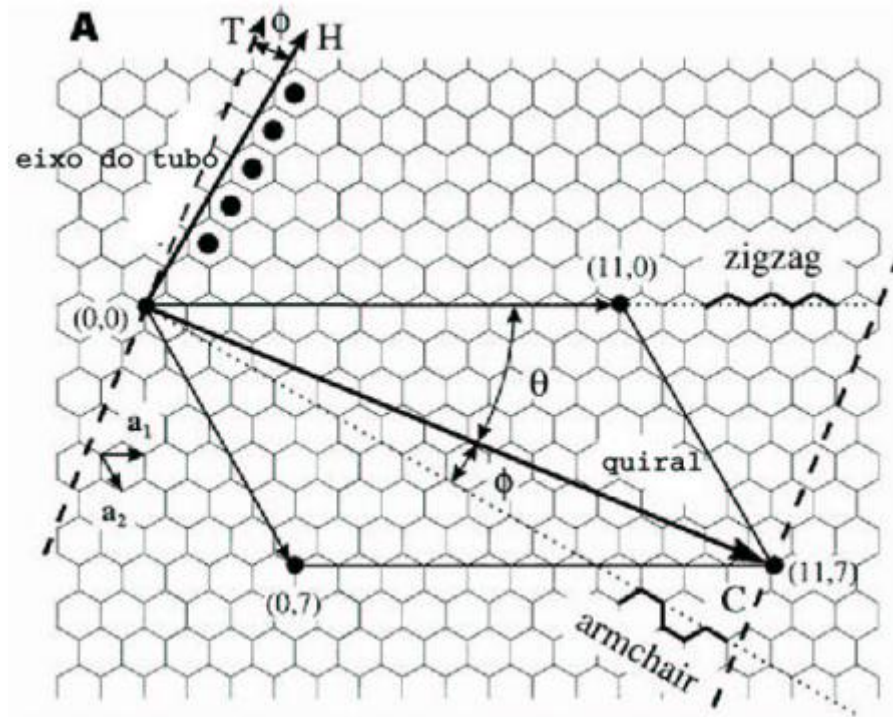


Figura 2³¹ Imagem do vetor quiral em uma folha de grafeno.

Apesar de podermos entender as estruturas dos nanotubos enrolando-se folhas de redes hexagonais os métodos de crescimento de nanotubos de GaN são muito variados^{9,10,11}, e nenhum é entendido como enrolamento de folhas.

2.5.2 Heterojunções

As heterojunções são formadas quando é feita uma junção de dois semicondutores que são intrinsecamente diferentes, como por exemplo, possuem estruturas de bandas diferentes. As diferenças entre as energias das bandas de condução e de valência na interface entre os dois semicondutores formando a heterojunção são chamadas de descasamento de bandas (*band offsets*). O descasamento de banda leva a descontinuidades nas bandas de condução e bandas de valência em heterojunções, e isso pode levar a um confinamento de elétrons na região espacial do material com menor energia no fundo da banda de condução, assim como pode haver o confinamento de buracos na região espacial do material com maior energia no topo da banda de valência.

Medidas experimentais do descasamento de bandas são extremamente difíceis, desta forma cálculos de primeiros princípios são freqüentemente utilizados para a determinação destes descasamentos. O calculo teórico destes descasamentos de banda requer que estudemos inicialmente de forma separada os materiais que irão compor a heterojunção. Além disso, é necessário que estudemos a heterojunção em si. Vários métodos teóricos para a determinação do descasamento de banda foram considerados no passado. Dentre os mais aceitos hoje em dia está aquele que faz uso dos valores de potencial eletrostático médio nos materiais isolados e na heterojunção.

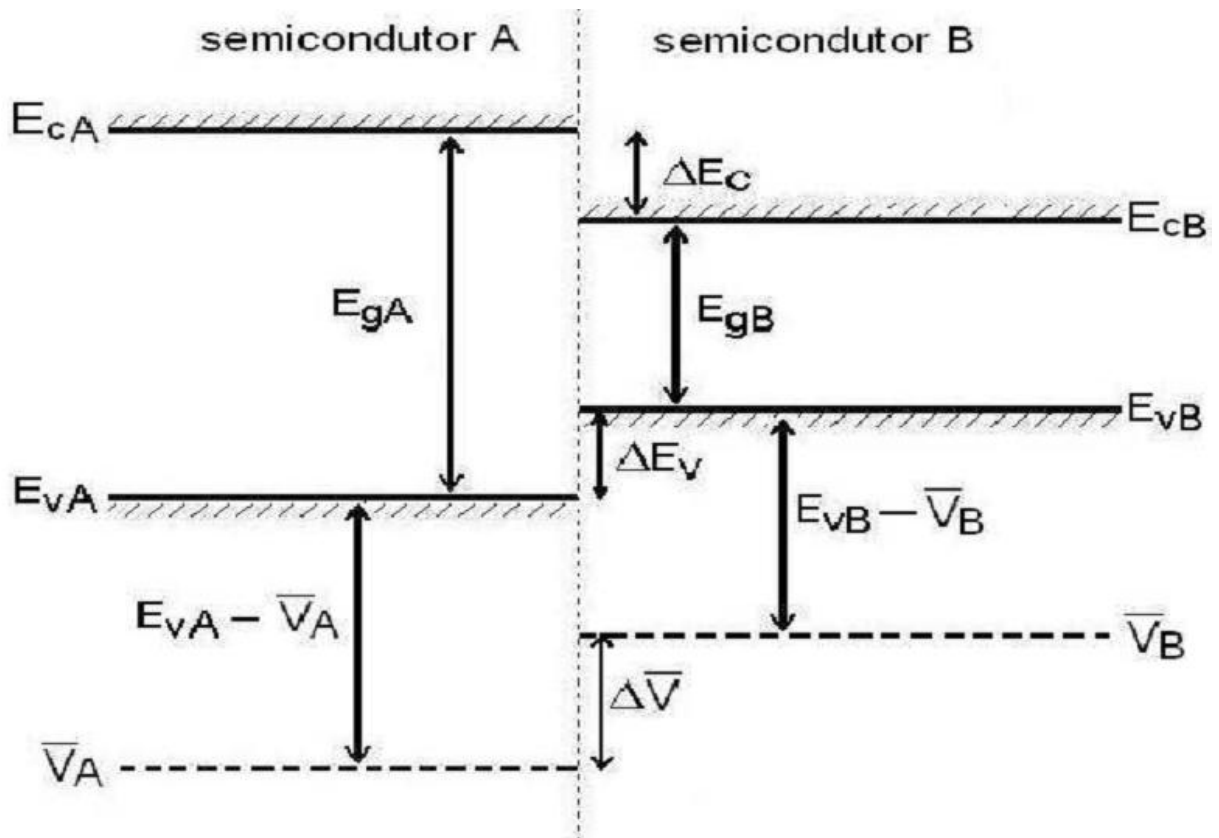


Figura 3³² Representação esquemática do descasamento de bandas em uma heterojunção entre os semicondutores A e B.

A figura 3 ilustra as quantidades necessárias para o cálculo do descasamento de banda entre dois semicondutores A e B, onde E_{gA} é o gap do semicondutor A, E_{gB} é o gap do semicondutor B, E_{cA} é o fundo da banda de condução do semicondutor A, E_{cB} é o fundo da banda de condução do semicondutor B, E_{vA} é o topo da banda de valência do semicondutor A, E_{vB} é o topo da banda de valência do semicondutor B, \bar{V}_A é o potencial eletrostático médio do semicondutor A, \bar{V}_B é o

potencial eletrostático médio do semiconductor B, ΔE_c é o descasamento das bandas de condução e ΔE_v é o descasamento das bandas de valência e $\Delta\bar{V}$ é a diferença entre os potenciais eletrostáticos médios entre os semicondutores A e B.

2.5.3 Tipos de descasamento de bandas

Tipo I: Neste tipo o descasamento da banda de valência possui um sinal contrário ao descasamento da banda de condução, com isso nós teremos em um lado da heterojunção a menor energia do fundo da banda de condução e a maior energia do topo da banda de valência, o que acarreta no confinamento de elétrons e buracos no mesmo lado da heterojunção.

Tipo II: Neste caso temos o mesmo sinal para o descasamento da banda de condução e para o descasamento da banda de valência, assim teremos em um lado da heterojunção a maior energia para o topo da banda de valência e em outro lado a menor energia para o fundo da banda de condução, o que leva ao confinamento de elétrons em um lado e buracos no outro lado da heterojunção.

Tipo III: É um caso extremo do tipo II, neste caso o descasamento é tal que a menor energia da banda de condução que está de um lado é menor que a menor energia da banda de valência que está do outro lado.

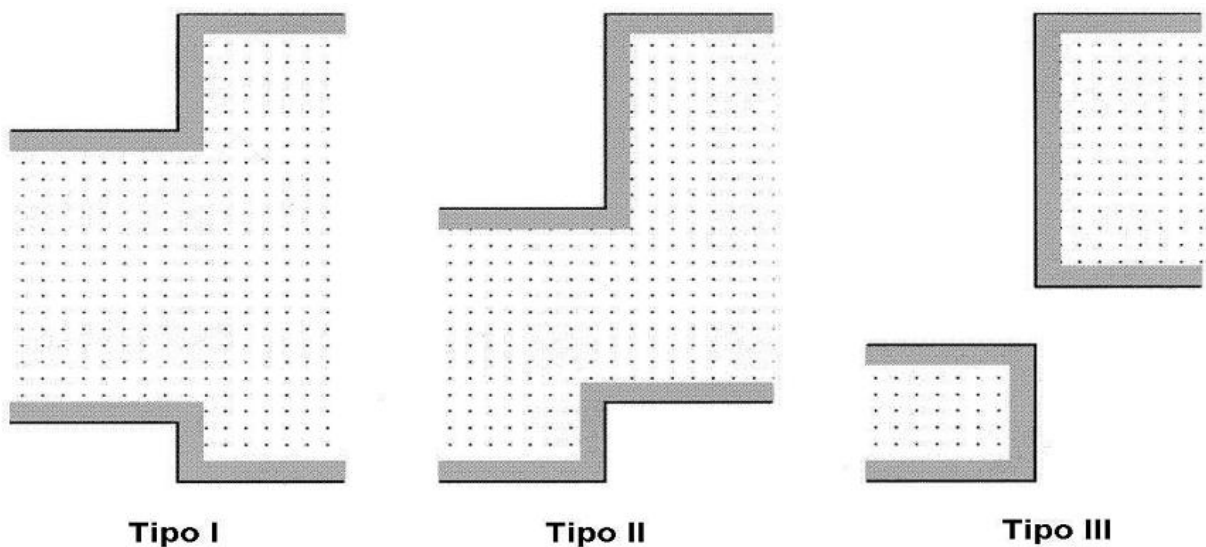


Figura 4³² Representação dos tipos de heterojunção.

3 RESULTADOS

3.1 Pseudopotenciais gerados

Para iniciarmos nossos trabalhos geramos pseudopotenciais de norma conservada, segundo o esquema de Troullier-Martins, dentro da aproximação LDA, para os átomos de Gálio (Ga), nitrogênio (N) e alumínio (Al), utilizando o programa Atom, que é um programa auxiliar do programa SIESTA³³. Devemos observar se realmente os pseudopotenciais obtidos são suaves e sem nodos, também se a pseudofunção é igual à função real depois do raio de corte e se as derivadas logarítmicas da pseudofunção e da função real na região são iguais na região próxima ao autovalor da função de onda em questão. A figura 5 (a) mostra a pseudofunção de onda e a função de onda real para o subnível 2s do átomo de nitrogênio, onde utilizamos um raio de corte 1.37 Angstroms. Podemos notar que a pseudofunção de onda é igual à função de onda real após o raio de corte, e também a pseudofunção de onda não tem nodos e é suave. A figura 5 (b) nos mostra o pseudopotencial gerado, ele é suave e finito e com derivada zero na origem. A figura 5 (c) mostra que as derivadas logarítmicas da pseudofunção de onda e função de onda real, para regiões próximas ao autovalor do subnível 2s (1,35 eV) são iguais.

Na figura 6 (a) temos os gráficos da função de onda real e da pseudofunção de onda do subnível 2p do átomo de nitrogênio. Podemos novamente observar que depois do raio de corte elas se igualam, e a pseudofunção não tem nodos e é suave. Na figura 6 (b), vemos que o pseudopotencial, é suave e com derivada zero na origem. Na figura 6 (c) temos os gráficos das derivadas logarítmicas da pseudofunção de onda e função de onda real, e novamente temos uma ótima concordância entre ambas.

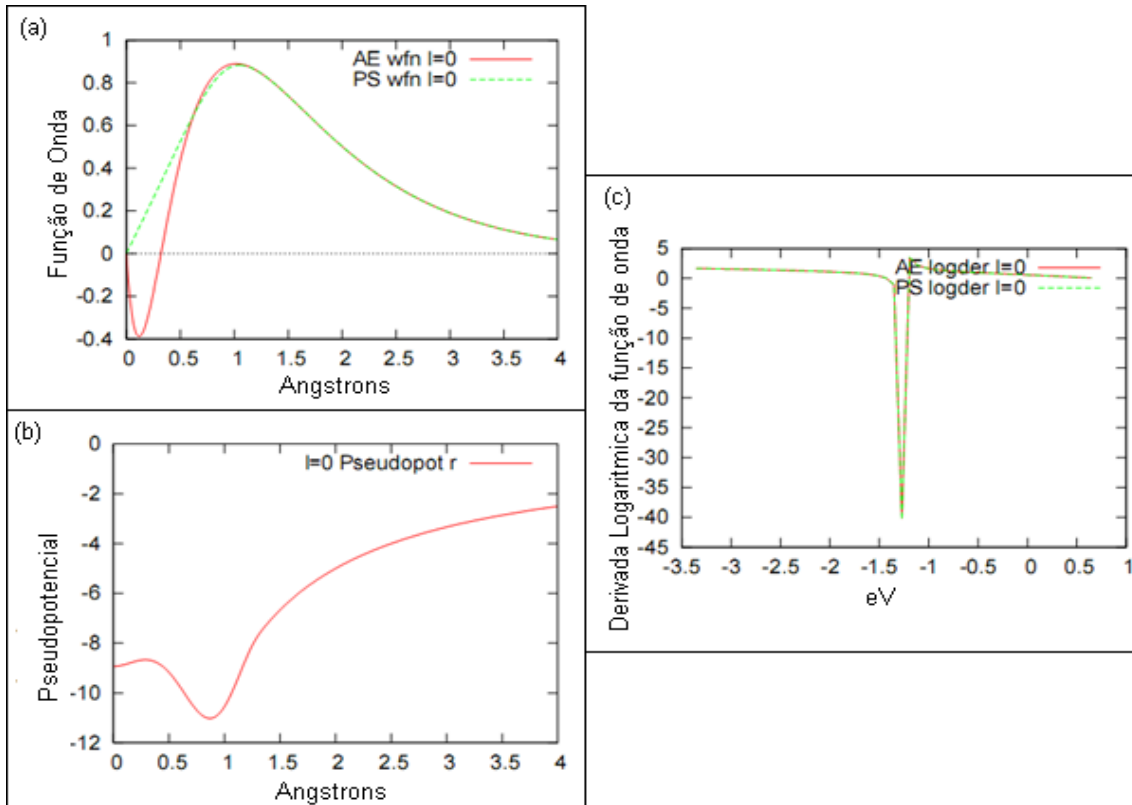


Figura 5 Gráficos da (a) função de onda real (AE) e pseudofunção de onda (PS), (b) pseudopotencial, (c) derivada logarítmica da função de onda e pseudofunção de onda, para o subnível 2s do átomo de nitrogênio.

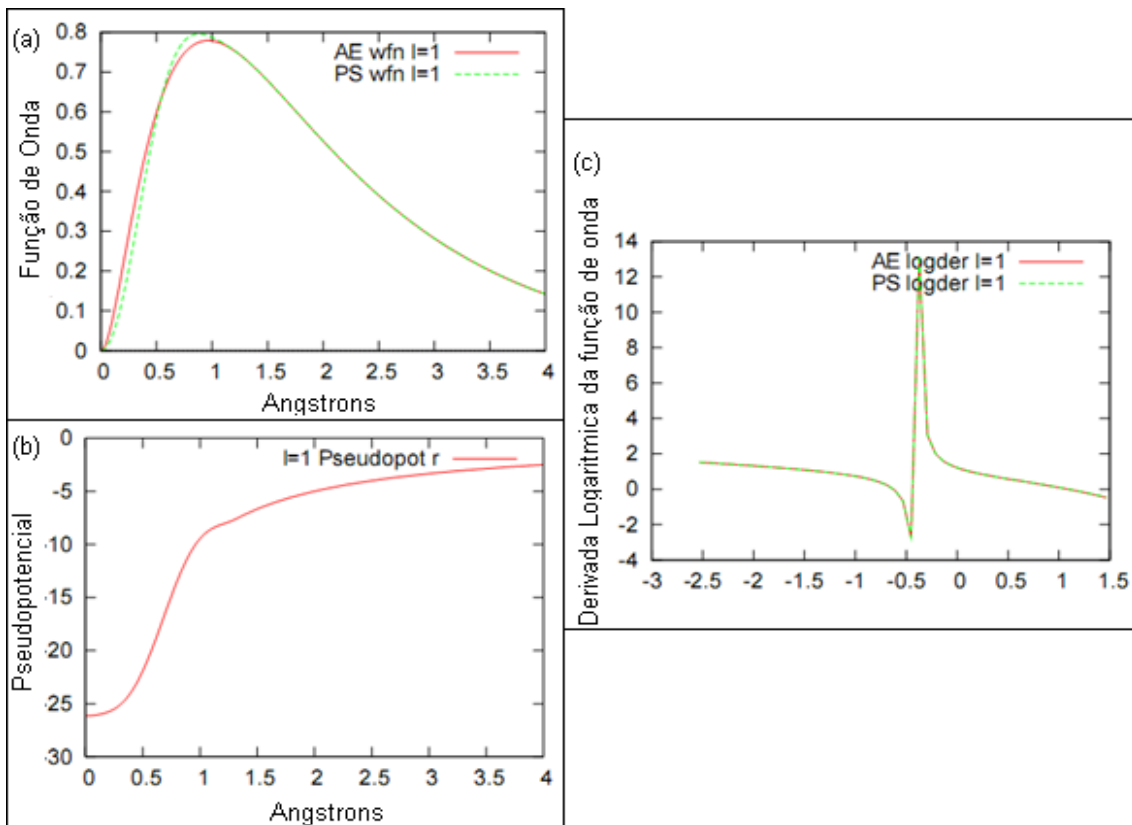


Figura 6 Gráficos da (a) função de onda real (AE) e pseudofunção de onda (PS), (b) pseudopotencial, (c) derivada logarítmica da função de onda e pseudofunção de onda, para o subnível 2p do átomo de nitrogênio.

3.2 Nitreto de gálio (GaN)

O nitreto de gálio aparece na natureza em duas formas cristalinas, a wurtzita e a zinc-blende. A estrutura mais estável é a wurtzita. Para testar a qualidade de nossos pseudopotenciais estaremos determinando os parâmetros de rede “a” e “c” e o *bulk modulus* da fase wurtzita do nitreto de gálio.

Para determinarmos esses parâmetros de rede e o *bulk modulus*, usamos o programa SIESTA. Montamos uma célula unitária da wurtzita, composta de quatro átomos como representada na figura 7.

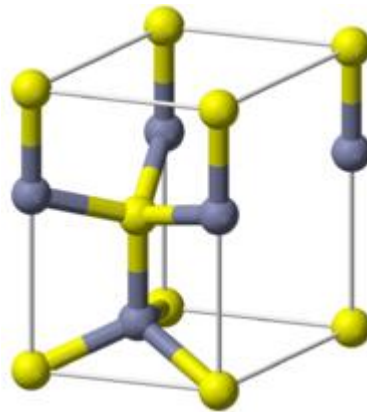


Figura 7: Célula da wurtzita. Átomos amarelos são gálio e cinza são nitrogênio.

A tabela 1 mostra algumas das características do cálculo realizado para determinação da estrutura eletrônica e geometria de equilíbrio da fase wurtzita do nitreto de gálio.

Tabela 1 – Parâmetros usados na entrada do programa SIESTA para os cálculos auto-consistentes do cristal de GaN na forma wurtzita.

Número de pontos k	18, gerados através do esquema de Monkrospack ³⁶
Base	Duplo Zeta Polarizada (DZP)
Tipo de cálculo	Otimização de coordenadas por gradientes conjugados (CG)
Força máxima para convergência	0,05 eV/Ångstron
Funcional de troca e correlação	Aproximação da densidade local (LDA) - Ceperley-Alder ²⁷

Inicialmente determinamos a estrutura de menos energia do sistema, através da otimização das coordenadas atômicas e dos parâmetros de rede. Partindo da situação de equilíbrio determinamos ainda a energia total do sistema, para valores do parâmetro de rede. Com as coordenadas otimizadas, escolhemos vários parâmetros de rede diferentes, em torno da posição de equilíbrio, e calculamos a energia total do sistema, sem otimizar as coordenadas desta vez. Isso nos permitiu obter um gráfico de energia por parâmetro de rede "a", mostrado na figura 8.

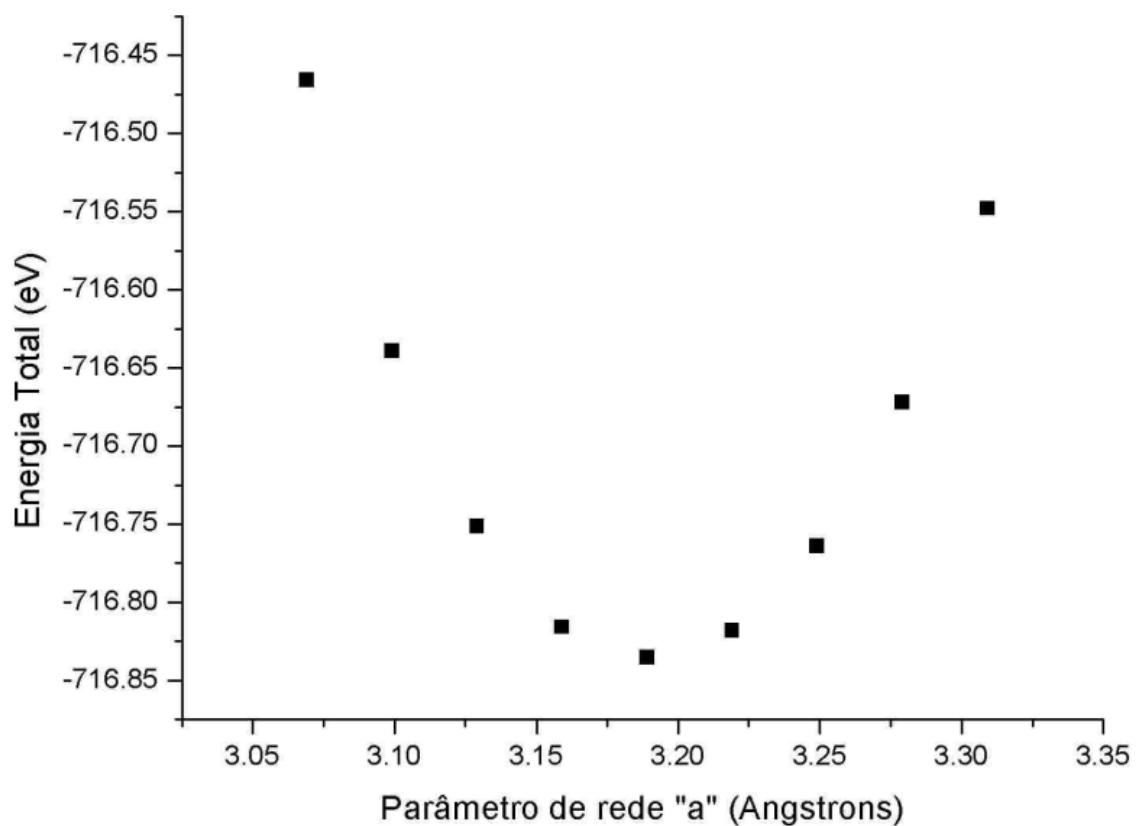


Figura 8: Energia total para diferentes parâmetros de rede do GaN na forma cristalina wurtzita.

O ajuste da curva da energia total em função do parâmetro de rede utilizando a equação de estado de Murnaghan³⁴

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left(\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right) - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad 47$$

nos permite obter o valor do *bulk modulus* do sistema. Na equação 47, B_0 é o *bulk modulus* a pressão zero. B'_0 é a derivada de B_0 em relação à pressão a temperatura constante (que é tomada como constante, pois muda muito pouco com a pressão). V_0 é o volume à pressão zero e V é o volume da célula simulada. Os parâmetros

variados para o ajuste aos dados obtidos na simulação são B_0 , V_0 e E_0 . Os resultados para o parâmetro de rede e o *bulk modulus* são mostrados na tabela 2.

Tabela 2 – Valores de parâmetro de rede e *bulk modulus* experimentais e calculados.

Grandeza	Valor experimental ³⁵	Valor obtido	Erro
Parâmetro de rede “a”	3,188 angstroms	3,189 angstroms	0,03%
Bulk modulus	2,07 Mbar	1,77 Mbar	14,5%

Obtivemos um ótimo valor para o parâmetro de rede, e uma concordância razoável para o *bulk modulus* do sistema, o que atesta a qualidade de nossos pseudopotenciais e nossa abordagem.

3.3 Nanotubos

Após verificarmos a validade da abordagem utilizada passaremos ao estudo dos nanotubos de GaN e AlN. Iremos estudar nanotubos zigzag de quiralidade (10,0) com 120 átomos na célula unitária, o que corresponde a três células mínimas na direção ao longo do eixo do tubo. A dimensão da célula unitária na direção perpendicular ao tubo é 20,09 Angstroms, isso garante que não haverá interação entre os nanotubos vizinhos. Os tubos de GaN e AlN têm um diâmetro de 10,14 Angstroms e 9,86 Angstroms respectivamente.

Os nanotubos apresentam periodicidade apenas ao longo do seu eixo. Assim a zona de Brillouin do sistema é unidimensional, dessa forma a amostragem de pontos k dentro da primeira zona de Brillouin é também unidimensional ao longo do eixo do tubo. O cálculo da estrutura eletrônica da geometria de equilíbrio dos nanotubos estudados foi realizado de acordo com o esquema apresentado na tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros usados na entrada do programa SIESTA para os cálculos auto-consistentes dos nanotubos de GaN e AlN.

Números de pontos k	2, gerados através do esquema de Monkhorst e Pack ³⁶
Base	Duplo Zeta Polarizada (DZP)
Tipo de cálculo	Otimização de coordenadas por

	gradientes conjugados (CG)
Critério de convergência na força sobre os átomos.	0,04 eV/Angstrom
Funcional de troca e correlação	Aproximação da densidade local (LDA) - Ceperley-Alder ²⁷

O número de pontos k utilizado para representação das médias das quantidades extensivas foi determinado a partir da convergência da energia total em função do número de pontos k.

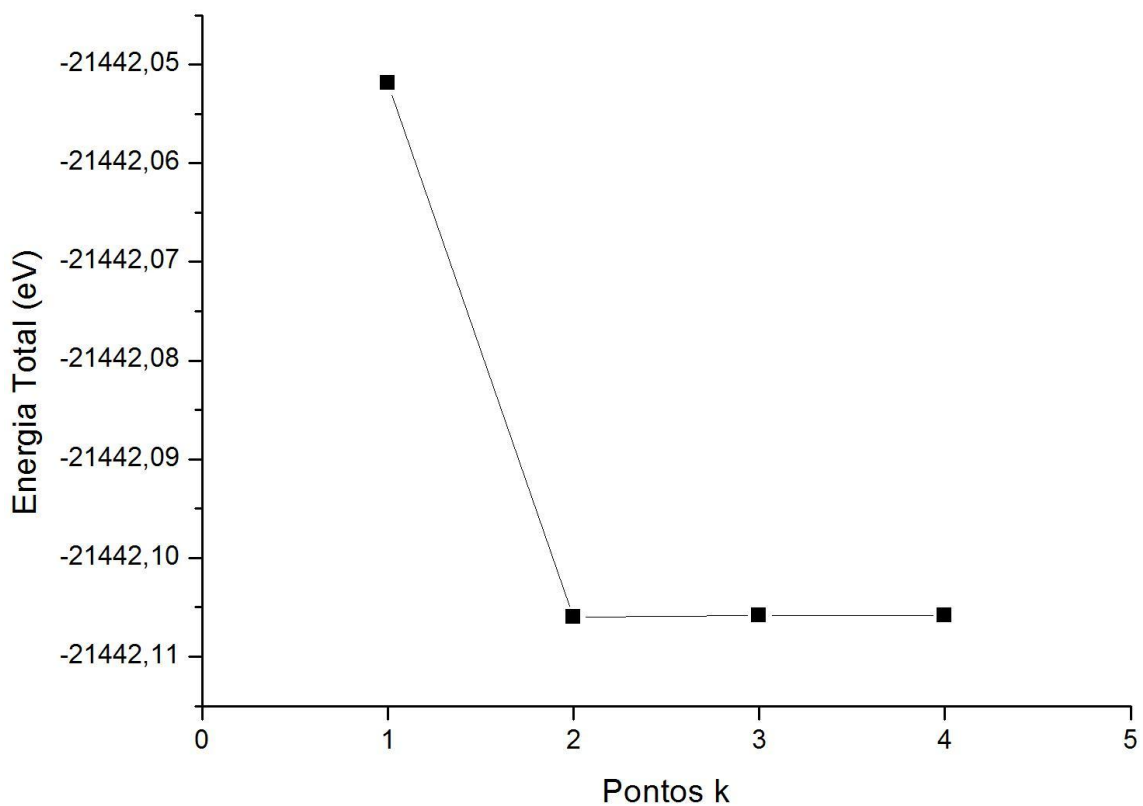


Figura 9: Energia total do nanotubo de GaN para diferentes números de pontos k.

O gráfico apresentado na figura 9 mostra a evolução da energia total em função do número de pontos k. Este gráfico mostra que a energia total do sistema converge para dois pontos k. A diferença na energia total entre os cálculos com dois e três pontos k é de 0,0002 eV, esse valor mostra que não teríamos vantagem em usar mais que dois pontos k em nossos cálculos, os quais apenas seriam mais custosos computacionalmente.

Para estudarmos as ligas $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ com concentrações $x=0,1;0,3;0,5;0,7;0,9$ fizemos uso de três células unitárias mínimas ao longo da direção do eixo. Desse modo teremos 60 sítios atômicos disponíveis ou acessíveis aos átomos de gálio e

alumínio para cada uma das concentrações estudadas estaremos distribuindo os átomos de gálio de alumínio aleatoriamente nos sítios acessíveis. Como a distribuição de átomos é aleatória pode haver variações nas propriedades do sistema para diferentes realizações de uma mesma composição atômica, assim estaremos gerando cinco diferentes composições aleatórias para cada concentração e determinando a media pra as cinco configurações.

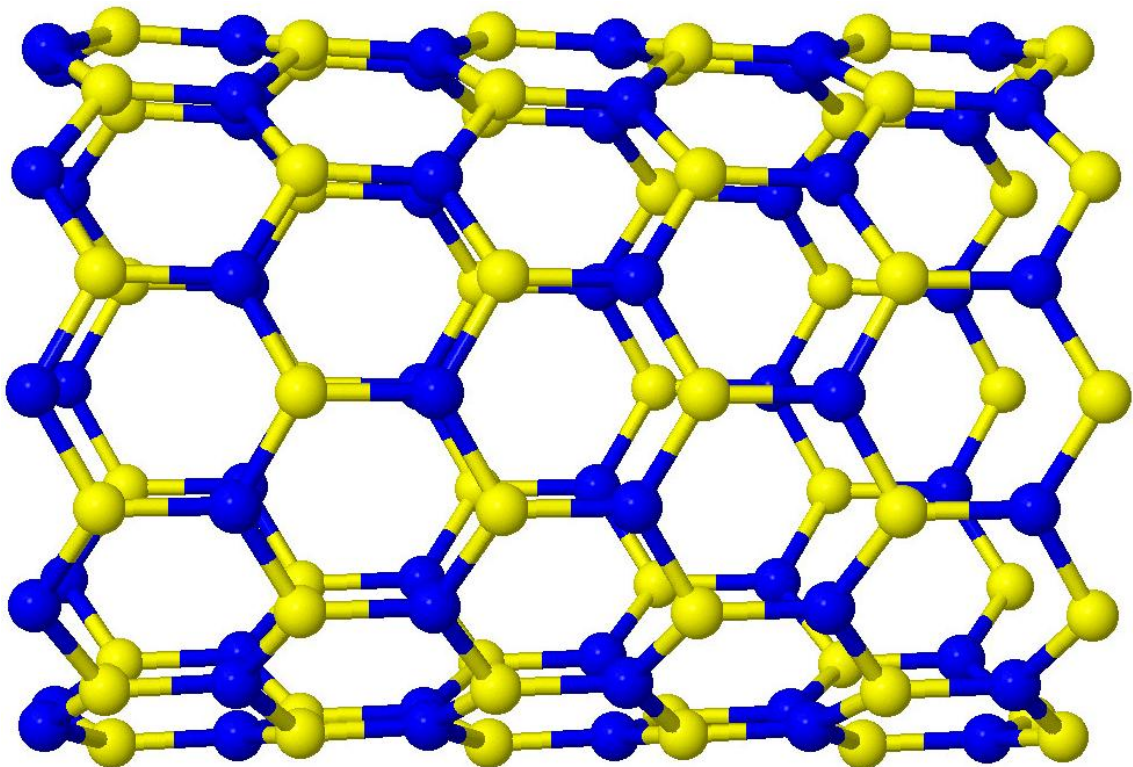


Figura 10: Nanotubo zigzag (10,0) de GaN com 120 átomos, átomos amarelos são de Nitrogênio, azuis de Galio.

A figura 11 ilustra configurações das ligas para o caso de concentração de alumínio de 30%.

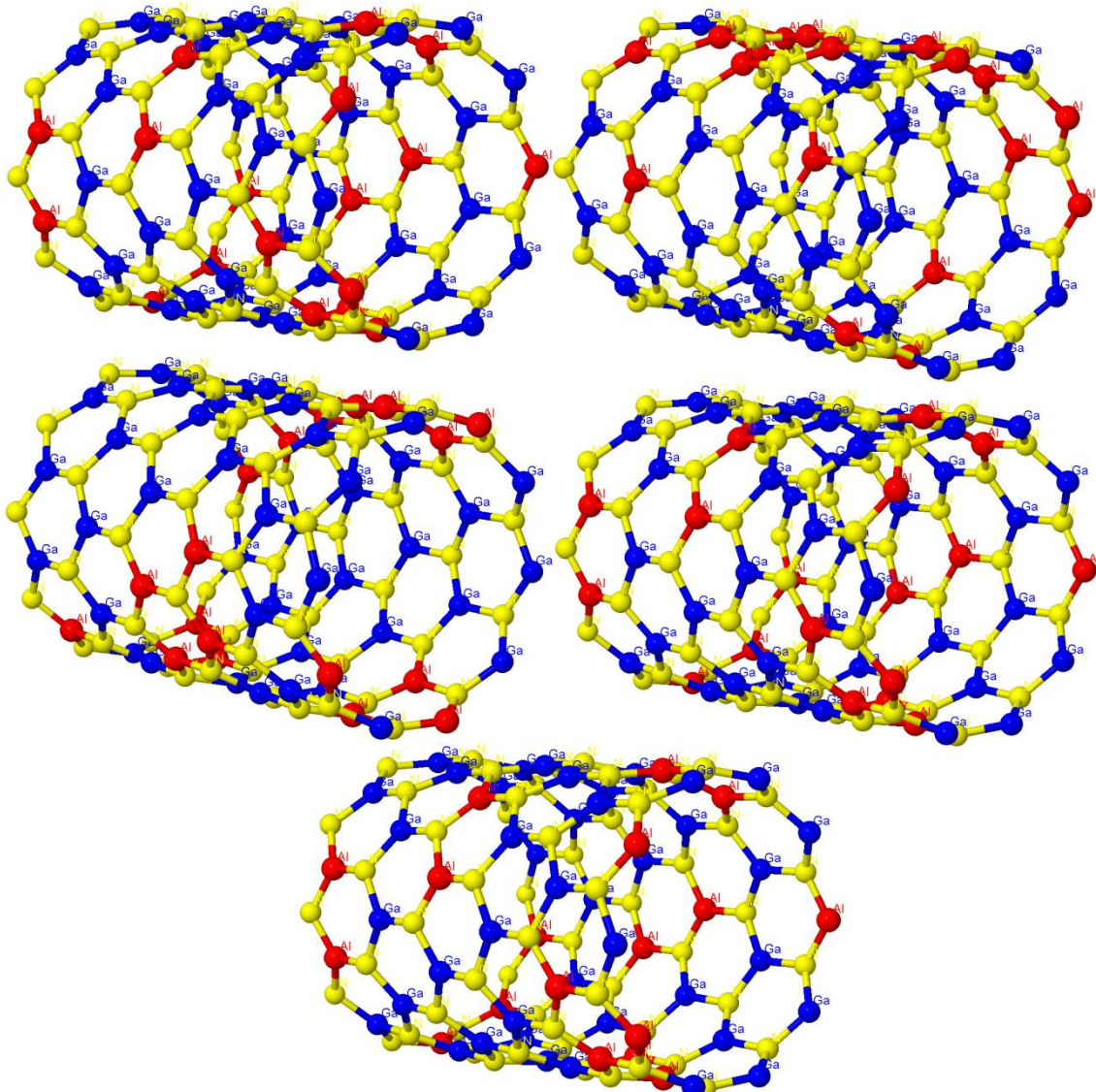


Figura 11: Ligas de nanotubos de GaN e AlN, 30% Al e 70% Ga, átomos amarelos são Nitrogênio, azuis Galio e vermelhos Alumínio.

Os cálculos auto-consistentes dos 27 tubos estudados (GaN, AlN e suas ligas) foram realizados no CENAPAD (Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo). Cada cálculo levou em média 70 horas de CPU para sua conclusão. A partir da obtenção da geometria de equilíbrio de cada um desses sistemas, determinamos suas estruturas de banda e seus potenciais eletrostáticos médios.

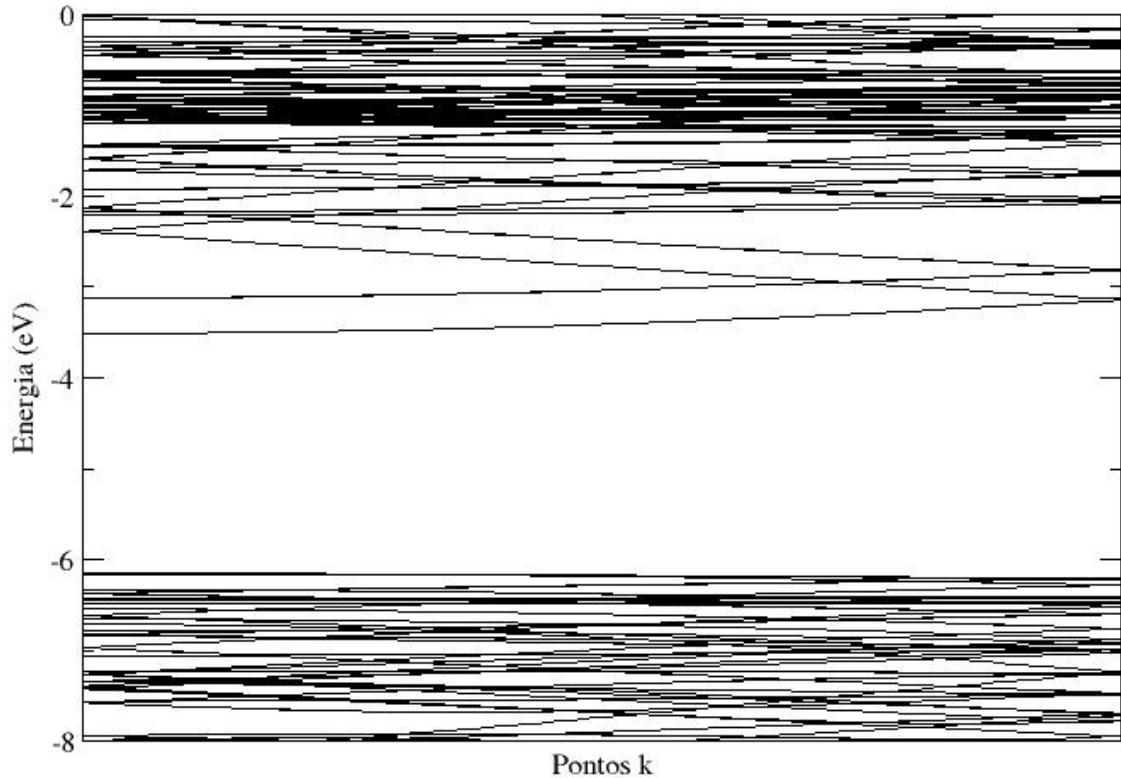


Figura 12: Estrutura de banda do nanotubo de GaN, com gap de 2,6393 eV e energia de Fermi de -4,2249 eV.

A figura 12 mostra a estrutura de bandas do nanotubo de GaN puro. Esse nanotubo é um semicondutor de gap direto com valor de gap 2,6393 eV. Semicondutores de gap direto são importantes para aplicações óticas, uma vez que as excitações eletrônicas promovidas pela absorção de fótons não altera o numero de onda do elétron excitado.

Na figura 13 temos a estrutura de bandas de varias concentrações dos nanotubos de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Embora não seja possível definir vetores k para ligas aleatórias estaremos considerando a estrutura de bandas desses nanotubos em função dos pontos k artificialmente definidos pela periodicidade da super célula. A comparação das estruturas de banda na figura 13 mostra que quanto maior a concentração de alumínio maior será o valor do gap, e as alterações mais significativas se dão no fundo da banda de condução.

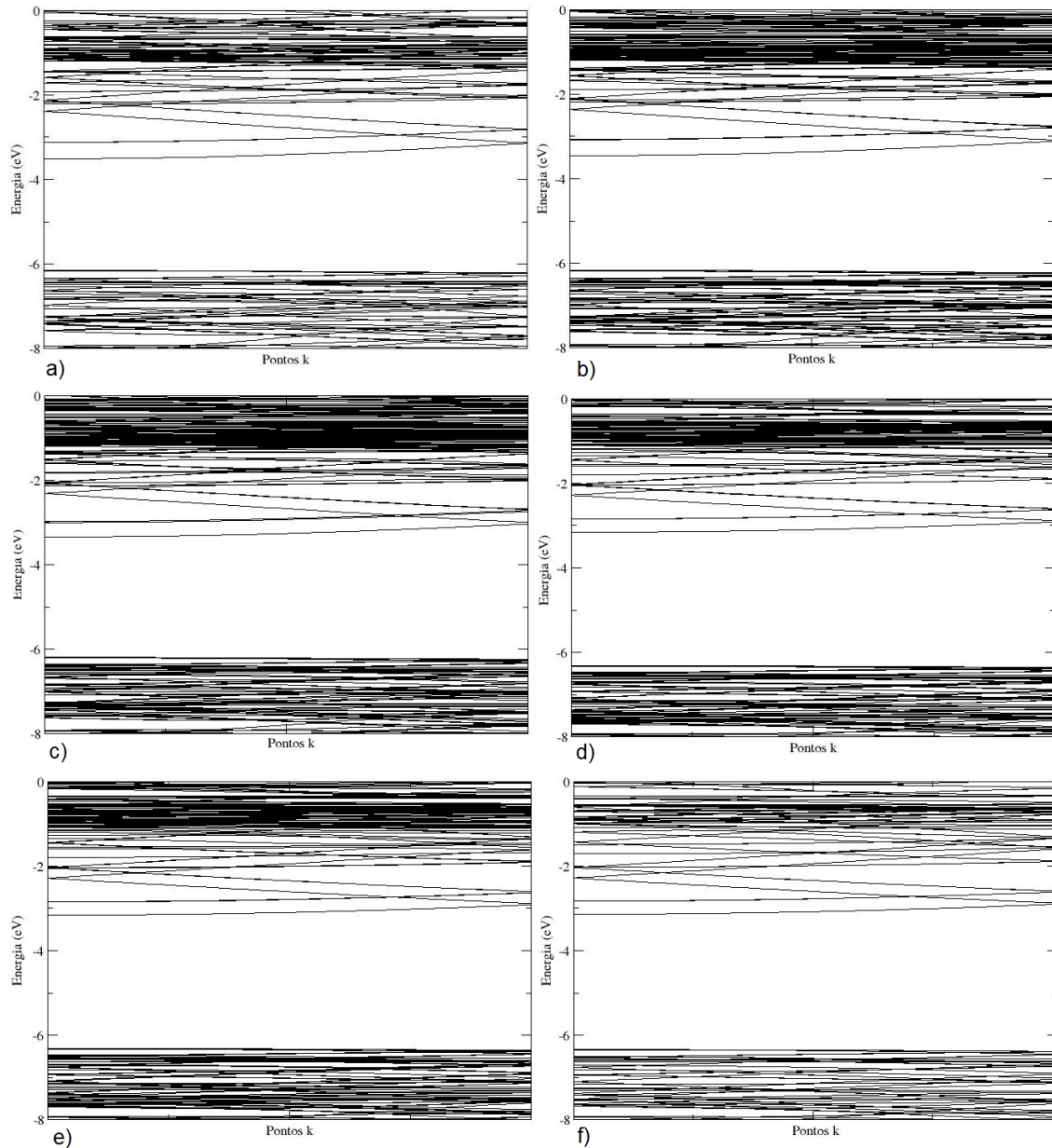


Figura 13: Estrutura de bandas para varias ligas de nanotubos de GaN e AlN, a) GaN, b) $Al_{0,1}Ga_{0,9}N$, c) $Al_{0,3}Ga_{0,7}N$, d) $Al_{0,7}Ga_{0,3}N$, e) $Al_{0,9}Ga_{0,1}N$ e f) AlN.

Ajustamos a variação dos valores médios de gap das ligas $Al_xGa_{1-x}N$ em função da concentração de alumínio atrvés da seguinte equação quadrática.

$$E_g^{Al_xGa_{1-x}N}(x) = (1 - x)E_g^{GaN} + xE_g^{AlN}(x) - bx(1 - x) \quad 48$$

onde $E_g^{Al_xGa_{1-x}N}(x)$ é o gap para concentração x de alumínio, $E_g^{GaN}(x)$ é o gap do nanotubo puro de GaN, $E_g^{AlN}(x)$ é o gap do nanotubo puro de AlN, e b é o coeficiente de arqueamento (*bowing coefficient*).

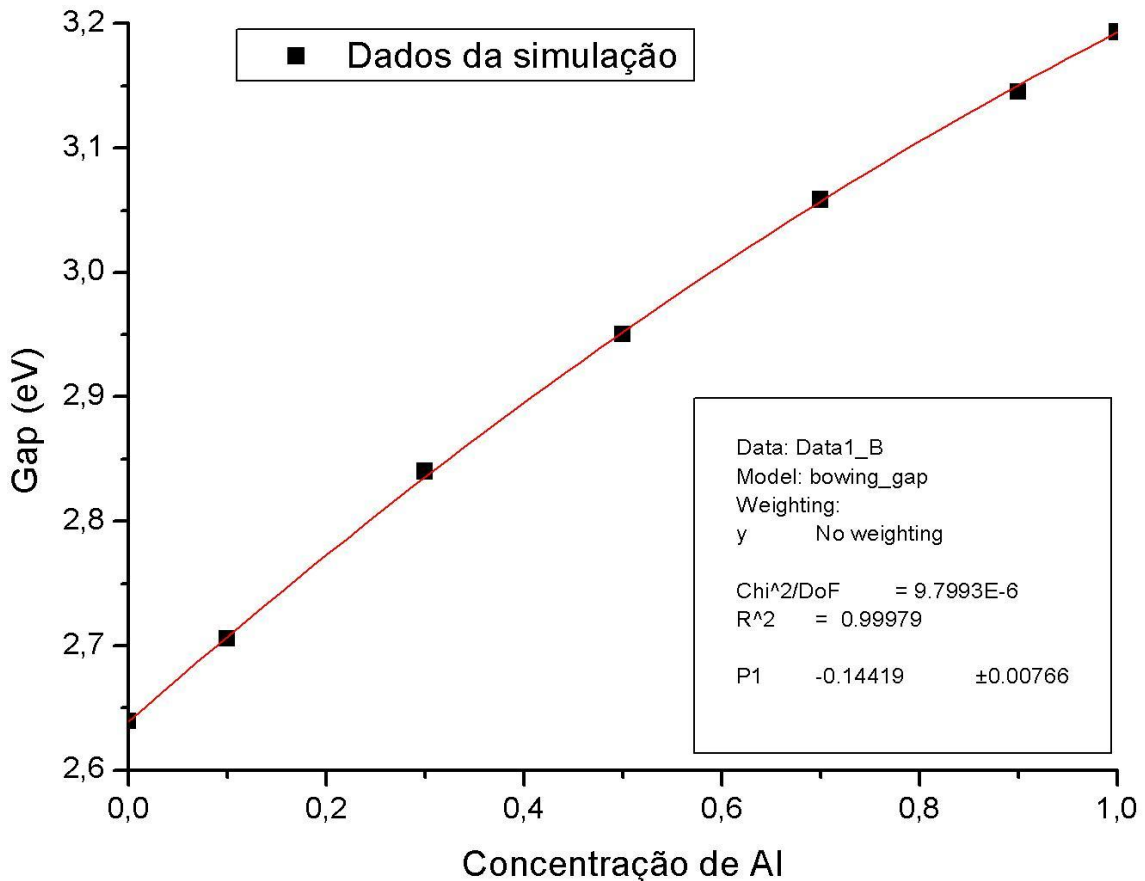


Figura 14: Gráfico do ajuste a equação 48 dos gaps obtidos pela simulação.

Este ajuste levou a um coeficiente de arqueamento de $-0,14419$ eV. Fazemos então uma comparação dos gaps obtidos pela simulação e os obtidos com a equação 48. A tabela 4 mostra a comparação dos valores de gap obtidos pela simulação numérica e os obtidos através da equação 48.

Tabela 4 – Gaps calculados com a equação 48 comparados com os gaps simulados.

Porcentagem de Al	Gap Equação 48 (eV)	Gap Simulação (eV)	Diferença
0%	2,6393	2,6393	0 %
10%	2,7034	2,7055	0,078 %
30%	2,8230	2,8399	0,599 %
50%	2,9311	2,9504	0,659 %
70%	3,0276	3,0583	1,014 %
90%	3,1125	3,1930	2,586 %
100%	3,1507	3,1507	0 %

O potencial eletrostático médio macroscópico $V_{macro}(z)$ do potencial $V(x, y, z)$ ao longo da heterojunção é determinado a partir das seguintes relações:

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

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

onde $\bar{V}(z)$ é um potencial médio planar (sobre uma célula unitária bidimensional A_{xy}) em um plano paralelo a interface.

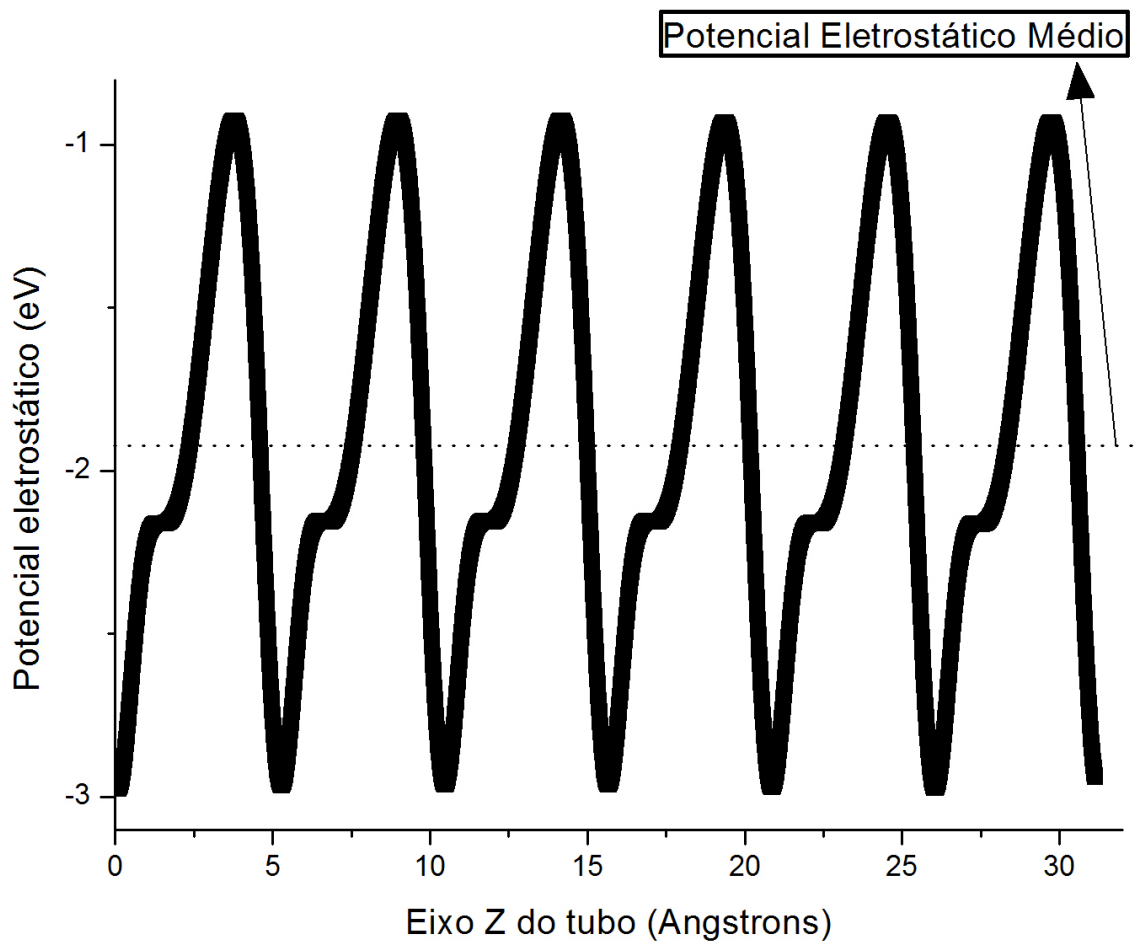


Figura 15: Potencial eletrostático ao longo do nanotubo de GaN.

O potencial eletrostático médio será a soma dos potenciais eletrostáticos ao longo de todo o tubo para uma coleção pontos, dividido pelo número de pontos. No nosso caso usamos 4096 pontos ao longo do tubo.

O gráfico na figura 16 mostra o valor do potencial eletrostático ao longo do eixo do nanotubo de GaN, a linha pontilhada indica seu valor médio.

Determinamos estes valores de potencial eletrostático médio para todas as composições das ligas e para os nanotubos puros. A partir desses valores fazemos um ajuste de acordo com a seguinte equação quadrática.

$$Pem_g^{Al_xGa_{1-x}N}(x) = (1 - x)Pem_g^{GaN} + xPem_g^{AlN}(x) - bx(1 - x) \quad 49$$

O resultado desse ajuste é mostrado na figura 16.

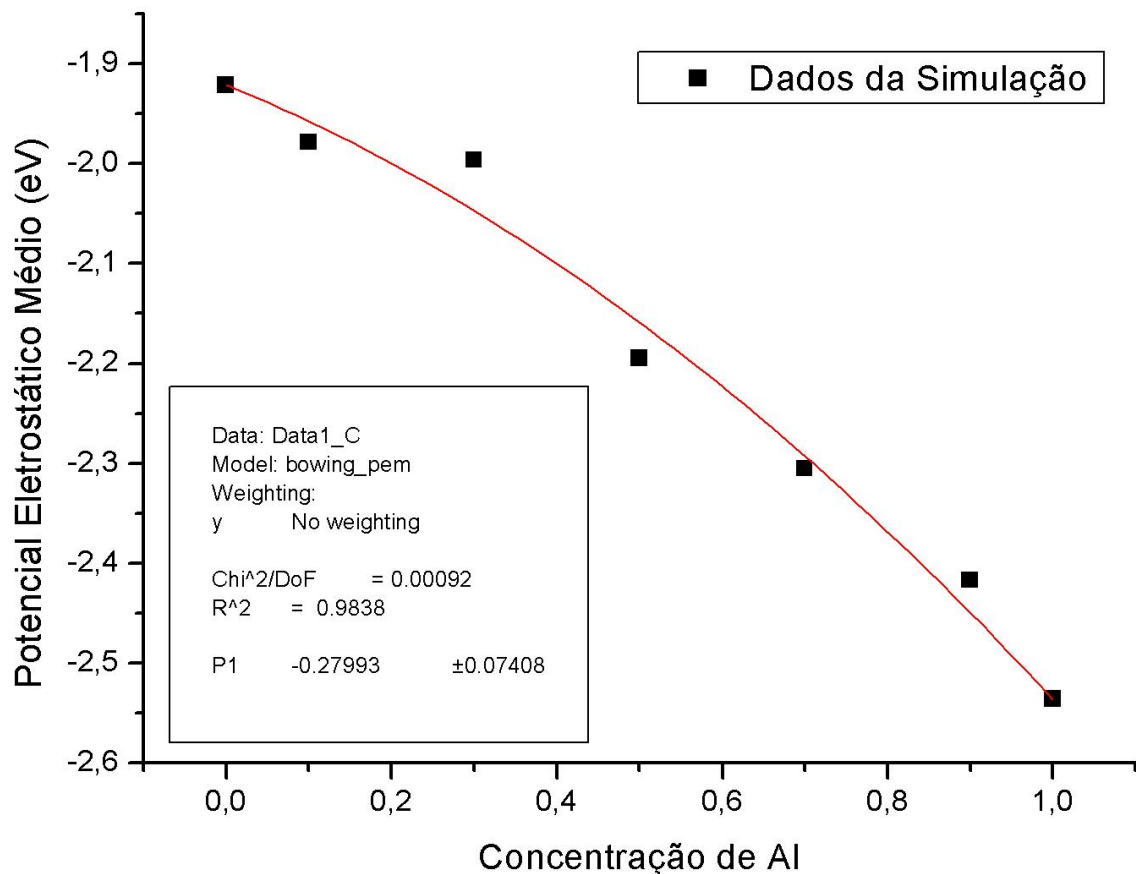


Figura 16: Potencial Gráfico de ajuste dos potenciais eletrostáticos médios obtidos à equação 49.

O coeficiente de arqueamento obtido foi de -0,27993 eV. A tabela 5 apresenta a comparação entre os valores calculados e aqueles obtidos através do ajuste.

Tabela 5 – PEM calculados com a equação 49 comparados com os PEM simulados.

Porcentagem de Al	PEM Equação 49 (eV)	PEM Simulação (eV)	Erro
0%	-1,9214	-1,9214	0 %
10%	-1,95767	-1,9783	1,04 %
30%	-2,04699	-1,9962	2,54 %

50%	-2,15872	-2,1949	1,65 %
70%	-2,29283	-2,3054	0,55 %
90%	-2,44935	-2,4174	1,32 %
100%	-2,5360	-2,5360	0 %

Os resultados mostram que o ajuste tem erros inferiores a 3% para todas as composições. Uma vez determinados os valores de gap e potencial eletrostático médio para os nanotubos puros, resta determinar a variação do potencial eletrostático médio na heterojunção de nanotubos de GaN/AlN para que possamos determinar o descasamento de banda na heterojunção.

A célula unitária da heterojunção GaN/AlN contém 160 átomos, sendo 80 de nitrogênio, 40 de gálio e 40 de alumínio. Determinamos a estrutura eletrônica e a geometria de equilíbrio usando a mesma metodologia empregada aos nanotubos isolados e suas ligas. A estrutura da heterojunção é ilustrada na figura 17.

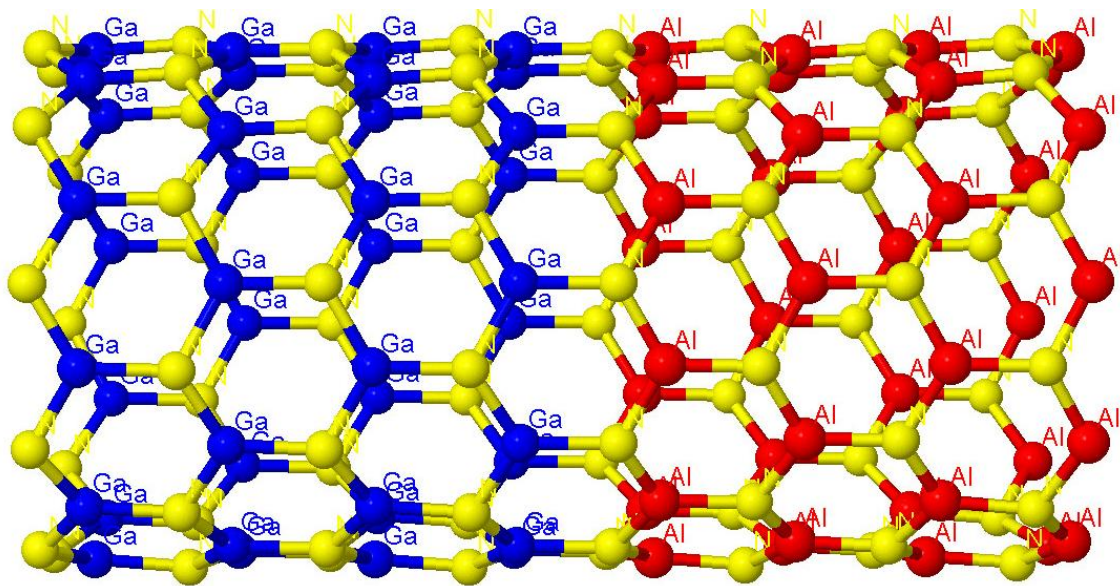


Figura 17: Heterojunção entre os nanotubos de GaN e AlN, átomos amarelos são Nitrogênio, azuis Gálio e vermelhos Alumínio.

A diferença de diâmetros entre os nanotubos (10,0) de GaN e AlN é pequena (0,1 Angstroms). Dessa forma as distorções estruturais quando da formação da heterojunção serão pequenas.

O potencial eletrostático da heterojunção ao longo do eixo da mesma é mostrado na figura 18.

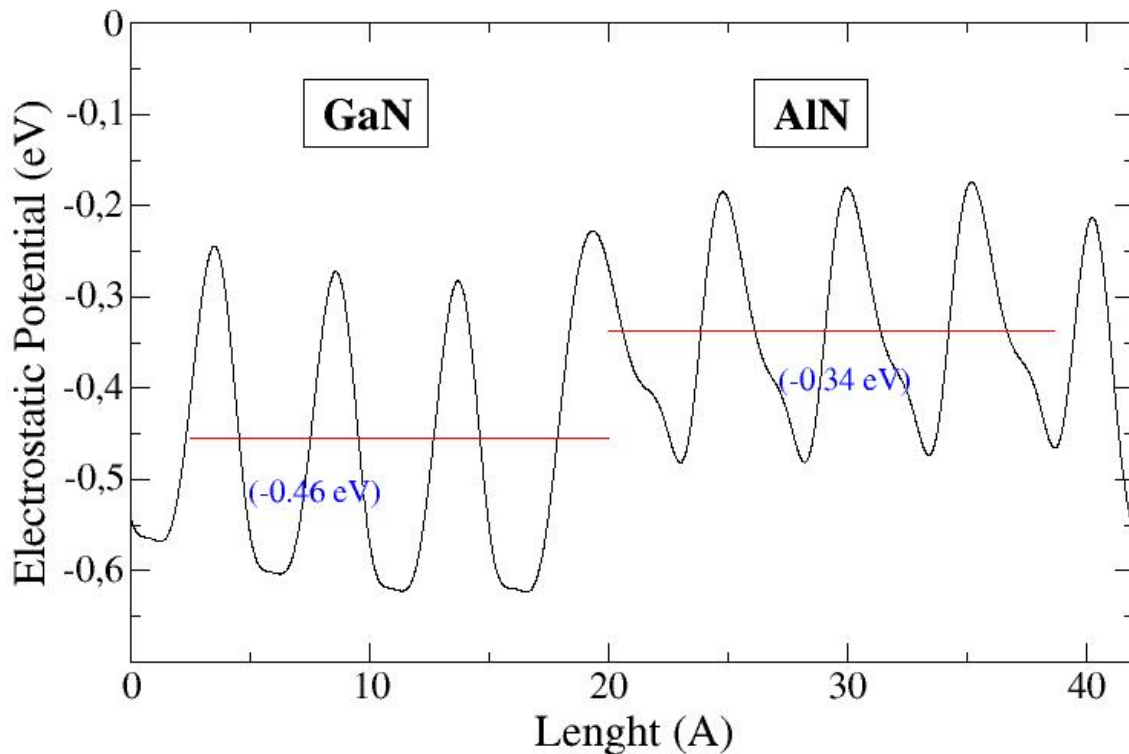


Figura 18: Potencial eletrostático ao longo da junção dos nanotubos de GaN e AlN.

Observamos uma diferença entre os potenciais eletrostáticos médios entre as regiões do nanotubo de GaN e AlN de 0,12 eV. Uma vez obtido esses valores médios para a heterojunção podemos determinar o descasamento da banda de valência na heterojunção através da seguinte equação.

$$E_{off} = [E_v - \bar{V}]_{GaN} - [E_v - \bar{V}]_{AlN} + [\bar{V}_{GaN} - \bar{V}_{AlN}]_{Junção} \quad 50$$

onde $[E_v - \bar{V}]_{GaN}$ é a diferença entre a energia do topo da banda de valência e o potencial eletrostático médio do nanotubo de GaN, $-[E_v - \bar{V}]_{AlN}$ é a diferença entre a energia do topo da banda de valência e o potencial eletrostático médio do nanotubo de AlN e $+[\bar{V}_{GaN} - \bar{V}_{AlN}]_{Junção}$ é a diferença entre os potenciais eletrostáticos médios do nanotubo de GaN e AlN respectivamente, na heterojunção. Substituindo os valores obtidos através de nossos cálculos na equação 50 obtemos o descasamento da banda de valência de -0,5424 eV.

A figura 19 mostra o alinhamento de bandas final na heterojunção. A figura mostra que o fundo da banda de condução está localizado na região do GaN, enquanto que o topo da banda de valência estará localizado na região do AlN, assim temos um gap indireto com os níveis eletrônicos da região do GaN e os níveis de buraco na região do AlN. Logo temos uma heterojunção do tipo II.

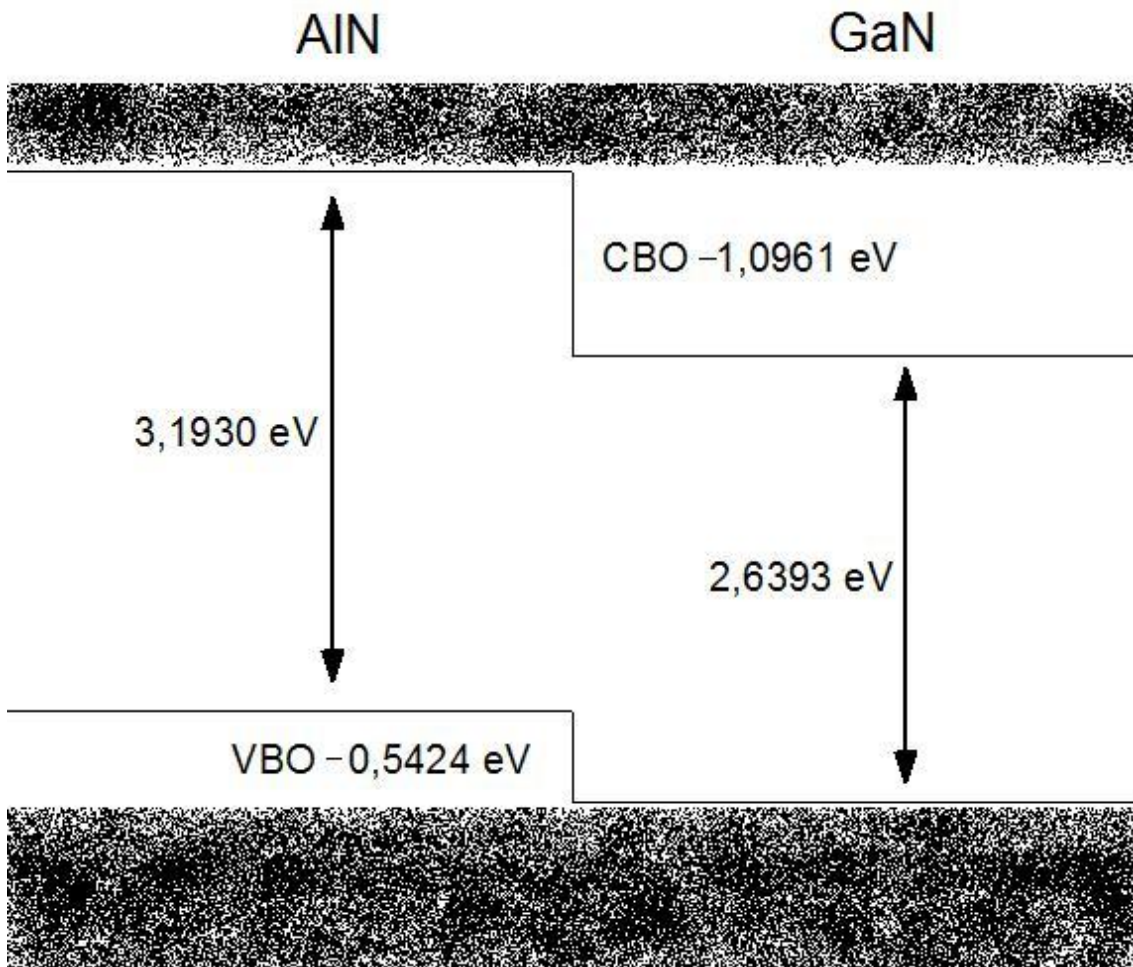


Figura 19: Descasamento da banda de valência e da banda de condução da heterojunção de nanotubos de GaN e AlN.

Com os valores médios de potencial eletrostático das ligas poderemos também fazer uma estimativa para os descasamentos de banda nas heterojunções formadas por nanotubos de diferentes composições. Isto será feito supondo-se que a variação do potencial eletrostático na heterojunção varia de forma linear com a composição dos nanotubos, por exemplo, o nanotubo de GaN puro tem um potencial eletrostático médio na heterojunção de -0,46 eV enquanto que o nanotubo de AlN puro tem um potencial eletrostático médio na heterojunção de -0,34 eV. Nossa hipótese será que, nanotubos com uma composição x de Al terão um potencial eletrostático médio na heterojunção pela relação linear.

$$\bar{V}(x) = -0,46 * (1 - x) - 0,34 * x$$

Fazendo isso obtivemos os seguintes descasamentos de banda:

Tabela 6 – Descasamentos de banda das heterojunções entre nanotubos $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{AlN}$.

Heterojunção	Descasamento da banda de valência	Descasamento da banda de condução	Tipo de descasamento de banda
GaN/GaN	0 eV	0 eV	-
$\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}/\text{GaN}$	0,0571 eV	0,1233 eV	Tipo II
$\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{N}/\text{GaN}$	0,0755 eV	0,2762 eV	Tipo II
$\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}/\text{GaN}$	0,2661 eV	0,5773 eV	Tipo II
$\text{Al}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{N}/\text{GaN}$	0,3575 eV	0,7765 eV	Tipo II
$\text{Al}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{N}/\text{GaN}$	0,4495 eV	0,9552 eV	Tipo II
AlN/GaN	0,5424 eV	1,0961 eV	Tipo II

5 CONCLUSÃO

O trabalho apresentado tem como objetivo estudar os nanotubos de nitreto de gálio (GaN), nitreto de alumínio (AlN), ligas de nanotubos $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, bem como heterojunções entre nanotubos GaN/AlN e $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$. As ligas estudadas foram com 10%, 30%, 50%, 70% e 90% de alumínio no lugar dos átomos de gálio.

Os nanotubos puros as ligas e as heterojunções têm quiralidade (10,0) e diâmetros em torno de 10 Angstroms. Os nanotubos puros e as ligas foram gerados com 120 átomos, o que corresponde a três células unitárias mínimas ao longo da direção do eixo. Já a heterojunção foi gerada com 160 átomos.

Encontramos um gap na banda do nanotubo de GaN de 2,6393 eV, para o nanotubo de AlN um gap de 3,1507 eV. Para as ligas os gaps se encontraram entre esses valores e obedecem a uma variação quadrática com *bowing coefficient* de -0,1442 eV. Determinamos a variação do potencial eletrostático médio em função da concentração de Al.

Calculamos o descasamento das bandas de valência e das bandas de condução para as heterojunções entre nanotubos GaN/AlN, e estimamos estes descasamentos para as ligas $\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}/\text{AlN}$, $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{N}/\text{AlN}$, $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}/\text{AlN}$, $\text{Al}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{N}/\text{AlN}$ e $\text{Al}_{0,9}\text{Ga}_{1,0}\text{N}/\text{AlN}$. Todas as heterojunções estudadas são do tipo II.

6 REFERÊNCIAS

- ¹ WIKIPEDIA. Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/Extreme_ultraviolet_lithography>. Acesso em: 15 jan. 2008.
- ² WIKIPEDIA. Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/Immersion_lithography>. Acesso em: 15 jan. 2008.
- ³ PANKOVE, J. I. et al. Electroluminescence in GaN, **Journal of Luminescence**, v. 4, i. 1, p. 63-66, 1971.
- ⁴ NAKAMURA, S. et al. High-Power GaN P-N Junction Blue-Light-Emitting Diodes, **Japanese journal of applied physics**, v. 30, part 2, n. 12A, p. L1998-L2001, 1991.
- ⁵ GLOBAL INFORMATION, Gallium Nitride 2005 - Technology Status, Applications and Forecasts, Disponível em: <http://www.the-infoshop.com/study/su25811_gallium_nitride.html>. Acesso em: 15 jan. 2008.
- ⁶ NAKAMURA, High-Brightness InGaN Blue, Green and Yellow Light-Emitting Diodes with Quantum Well Structures, **Japanese journal of applied physics**, v. 34, part 2, n. 7A, p. L797-L799, 1995.
- ⁷ DURHAM, Cree to Demonstrate New GaN WiMAX Transistors at IEEE MTT-S 2006, **CREE**, Disponível em: <http://www.cree.com/press/press_detail.asp?i=1149884213884>. Acesso em: 15 jan. 2008.
- ⁸ REINOLDS, M. **Electronics Weekly**, GaN HEMT technology powers WiMAX, Disponível em: <<http://www.electronicweekly.com/Articles/2006/06/20/39011/gan+hemt+technology+powers+wimax.htm>>. Acesso em: 15 jan. 2008.
- ⁹ GOLDBERGER, J. et al. Single-crystal gallium nitride nanotubes, **Nature**, v. 422, p. 599-602, 2003.
- ¹⁰ DUAN, X.; LIEBER, C. Laser-Assisted Catalytic Growth of Single Crystal GaN Nanowires, **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, p. 188-189, 2000.
- ¹¹ WU, H. et al. High-Yield GaN Nanowire Synthesis and Field-Effect Transistor Fabrication, **Journal of Electronic Materials**, v. 35, p. 670-674, 2006.
- ¹² HERRING, C. A New Method for Calculating Wave Functions in Crystals, **Physical Review**, v. 57, p. 1169-1177, 1940.
- ¹³ PHILLIPS, J. C.; KLEINMAN, L. New Method for Calculating Wave Functions in Crystals and Molecules, **Physical Review**, v. 116, p. 287-294, 1959.
- ¹⁴ HAMANN, D. R.; SCHLÜTER, M.; CHIANG, C. Norm-Conserving Pseudopotentials, **Physical Review Letters**, v. 43, p. 1494-1497, 1979.
- ¹⁵ BACHELET, G. B.; HAMANN, D. R.; SCHLÜTER, M. Pseudopotentials that work: From H to Pu, **Physical Review B**, v. 26, p. 4199-4228, 1982.
- ¹⁶ TROULLIER; MARTINS. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations, **Physical Review B**, v. 43, p. 1993-2006, 1991.
- ¹⁷ KERKER, G. P. Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications, **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 13, p. L189-L194, 1980.
- ¹⁸ VIANNA; FAZZIO; CANUTO. **Teoria de Moléculas e Sólidos**, 2004.
- ¹⁹ SANTOS, C. L. **Estudo do Parâmetro de Ordem e do Momento Magnético em Borocarbeto Pseudoquaternários**, Dissertação de mestrado - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2007.
- ²⁰ THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields, **Proc. Camb. Phil. Soc.**, v. 23, p. 542-548, 1927.
- ²¹ FERMI, E. Un metodo statistice per la determinazione di alcune proprieta dell'atomo, **Rend. Accad., Lincei**, v. 6, p. 602-607, 1927.
- ²² HOHENBERG, P.; KHON, W. Inhomogeneous Electron Gas, **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. B864-B871, 1964.
- ²³ KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, **Physical Review**, v.140, n. 4A, p. A1133-A1138, 1965.
- ²⁴ HOHENBERG, P.; KHON, W. Inhomogeneous Electron Gas, **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. B864-B871, 1964.
- ²⁵ PALANDI, J. **Introdução ao método do funcional da densidade**, Exame de qualificação para doutorado - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2004.
- ²⁶ PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, **Physical Review B**, 23, l. 10, p. 5048, 1981.
- ²⁷ CEPERLEY, ; ALDER, Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, **Physical Review Letters**, v. 45, p. 566-569, 1980.

-
- ²⁸ HUZINAGA, S. **Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations**, Elsevier, 1984.
- ²⁹ ROSSATO, J. **Estudo da Formação de Vacância Induzida em Nanotubos de Carbono**, Dissertação de mestrado - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2004.
- ³⁰ WIKIPEDIA. Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_nanotube>. Acesso em: 15 jan. 2008.
- ³¹ FAGAN, S. **Funcionalização de Nanotubos de Carbono: Uma Abordagem de Primeiros Princípios**, Tese de doutorado - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2007.
- ³² THESING, L. **Estudo das Propriedades Eletrônicas e Estruturais da Heterojunção dos Nanotubos de Nitreto de Boro e Nitreto de Alumínio**, Dissertação de mestrado - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2007.
- ³³ SOLER, J; et al. The SIESTA method for *ab initio* order-N materials simulation, **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 14, p. 2745-2779, 2002.
- ³⁴ WIKIPEDIA. Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/Birch%E2%80%93Murnaghan_equation_of_state>. Acesso em: 15 jan. 2008.
- ³⁵ LESZCZYNSKI, M, et al. Lattice constants, thermal expansion and compressibility of gallium nitride, **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 28, p. A149-A153, 1995.
- ³⁶ MONKHORST, H. J.;PACK, J. D. Special points for Brillouin zone integration, **Physical Review B**, v. 13, p. 5188-5192, 1976.