

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

**INVESTIGAÇÃO TEÓRICA SOBRE POSSÍVEIS  
APLICAÇÕES NA ELETRÔNICA DE  
NANOFIOS DE AlN, GaN e InN:  
UM ESTUDO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS**

**TESE DE DOUTORADO**

**Marcio Luiz Colussi**

Santa Maria - RS

2012

**INVESTIGAÇÃO TEÓRICA SOBRE POSSÍVEIS  
APLICAÇÕES NA ELETRÔNICA DE  
NANOFIOS DE AlN, GaN e InN:  
UM ESTUDO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS**

**por**

**Marcio Luiz Colussi**

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

**Orientador: Rogério José Baierle**

**Santa Maria, RS, Brasil  
2012**

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

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

**INVESTIGAÇÃO TEÓRICA SOBRE POSSÍVEIS APLICAÇÕES  
NA ELETRÔNICA DE NANOFIOS DE AlN, GaN e InN:  
UM ESTUDO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS**

elaborada por  
**Marcio Luiz Colussi**

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

**COMISSÃO EXAMINADORA:**

**Rogério José Baierle, Dr.**(Presidente/Orientador - UFSM)

**Denize Kalempa, Dr<sup>a</sup>.** (CESNORS)

**Marcio Assolin Corrêa, Dr.** (UFRN)

**Paulo Ricardo Garcia Fernandes, Dr.** (UEM)

**Paulo Cesar Piquini, Dr.** (UFSM)

Santa Maria, 30 de Julho de 2012.

---

Aos meus pais e a Gláucia, com carinho

---

## Agradecimentos

Inicialmente gostaria de agradecer à **Universidade Federal de Santa Maria (UFSM)** e ao **Programa de Pós-Graduação em Física (PPGFIS)** desta mesma instituição pela oportunidade de realizar este trabalho. De uma forma especial, gostaria de agradecer ao professor **Rogério José Baierle** pela paciência, presença, críticas e sobretudo pela orientação neste trabalho. Agradeço também:

Ao professor **Roberto Hiroki Miwa** da Universidade Federal de Uberlândia, pela “coorientação” e dedicação à este trabalho;

Ao professor **Paulo Cesar Piquini** pela revisão final da Tese;

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

Aos meus colegas e ex-colegas do Laboratório de Estrutura Eletrônica dos Materiais (LEELMAT) da UFSM, pela amizade, pelas discussões nos seminários do grupo e também pelo bom relacionamento mantido durante minha formação profissional.

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

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

Aos meus pais, a quem com palavras não conseguiria expressar todo meu amor;

A **Gláucia**, minha esposa, pelo carinho, pela compreensão e principalmente por me incentivar a buscar forças onde não acreditava que elas pudessem existir;

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

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

---

## RESUMO

Tese de Doutorado  
Programa de Pós-Graduação em Física  
Universidade Federal de Santa Maria

# INVESTIGAÇÃO TEÓRICA SOBRE POSSÍVEIS APLICAÇÕES NA ELETRÔNICA DE NANOFIOS DE AlN, GaN e InN: UM ESTUDO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS

AUTOR: Marcio Luiz Colussi

ORIENTADOR: Rogério José Baierle

Local e Data: Santa Maria, 30 de Julho de 2012.

Usando o formalismo da Teoria do Funcional da Densidade com polarização de spin e a aproximação do gradiente generalizado para o termo de troca e correlação, estudamos a estabilidade e as propriedades eletrônicas de impurezas substitucionais de  $C$ ,  $Si$  e  $Ge$  em nanofios de  $GaN$ ,  $AlN$  e  $InN$  e a variação do *band offset* com o diâmetro em heteroestruturas de nanofios  $AlN/GaN$ . Para o estudo de impurezas substitucionais utilizamos nanofios de  $AlN$ ,  $GaN$  e  $InN$  na fase da wurtzita e com diâmetros de 14,47 Å, 14,7 Å e 16,5 Å, respectivamente. Já para o estudo da variação do *band offset* com o diâmetro da nanoestrutura, utilizamos nanofios que formam a heteroestrutura na fase wurtzita com diâmetro médio variando 0,99 nm até 2,7 nm e na fase blenda de zinco com diâmetro médio variando de 0,75 nm até 2,1 nm.

Os cálculos de estrutura eletrônica apresentam que os nanofios de  $AlN$ ,  $GaN$  e  $InN$  são semicondutores com gap direto no ponto  $\Gamma$ . Para o estudo das impurezas substitucionais, consideramos que a impureza pode ocupar o sítio do cátion ou do anião, em posições não equivalentes que estão distribuídas do centro até a superfície do nanofio. Para a impureza de  $C$ , em nanofios de  $GaN$ , obtemos que, quando o átomo de  $C$  for substituído no sítio do  $N$ , o mesmo vai estar distribuído uniformemente ao longo do diâmetro do nanofio. Já quando substituído no sítio do gálio, o mesmo vai ser encontrado preferencialmente na superfície do nanofio, sendo que, na superfície do nanofio a energia de formação do  $C_{Ga}$  é praticamente a mesma do  $C_N$ , assim pode ocorrer a formação de pares autocompensados  $C_N-C_{Ga}$ . Em nanofios de  $AlN$ , quando o átomo de  $C$  ocupar o sítio do  $N$ , também vai ter uma distribuição quase

---

uniforme ao longo do diâmetro do nanofio com uma pequena preferência (menor energia de formação) para os sítios da superfície. Sendo que a energia de formação do  $C_N$  é menor que do  $C_{Al}$  em todas as regiões do nanofio, tendo assim, probabilidade maior de formar  $C_N$ . Para nanofios de  $InN$ , nos sítios do centro, a energia de formação do  $C_N$  e  $C_{In}$  é muito próxima, sendo que o  $C_N$  vai ter distribuição uniforme ao longo do diâmetro, mas na superfície o  $C_{In}$  se torna mais estável e a estrutura de bandas mostra que esta configuração apresenta níveis doadores rasos.

Para impurezas substitucionais de  $Ge$ , em nanofios de  $GaN$ , observamos que no centro do nanofio, o átomo de  $Ge$  tem uma probabilidade maior de ser encontrado no sítio do  $Ga$ , mas nos sítios da superfície a probabilidade é maior de encontrar no sítio do  $N$ , sendo essa a configuração mais estável. Para nanofios de  $AlN$ , no centro do nanofio, é possível encontrar o átomo de  $Ge$  no sítio do  $N$  ou  $Al$ , já que a energia de formação é praticamente a mesma. Na superfície a probabilidade maior é de encontrar o átomo de  $Ge$  no sítio do  $N$ , sendo, também, esta a configuração mais estável. Já para nanofios de  $InN$ , o átomo de  $Ge$  vai ser encontrado preferencialmente no sítio do  $In$  com distribuição uniforme ao longo do diâmetro do nanofio. Analisando a estrutura de bandas do  $Ge_{In}$  observamos níveis doadores rasos. Para a impureza substitucional de  $Si$ , obtemos que em nanofios de  $GaN$  e  $InN$  a configuração mais estável, é o  $Si$  ser encontrado no sítio do cátion ( $Ga$  ou  $In$ ) nos sítios centrais do nanofio e analisando a estrutura de bandas do  $Si_{Ga}$  e do  $Si_{In}$ , também observamos níveis doadores rasos. Entretanto, para nanofios de  $AlN$ , no centro do nanofio a probabilidade é maior de encontrar o átomo de  $Si$  no sítio do  $Al$ , mas na superfície a probabilidade é maior de encontrar o átomo de  $Si$  no sítio do  $N$ , sendo esta a configuração mais estável.

Por fim, analisamos a variação do *band offset* com a variação do diâmetro do nanofio que forma a heteroestrutura. Consideramos heteroestruturas na fase wurtzita e blenda de zinco, pois nos processos de síntese as duas fases são obtidas. Observamos que o resultado é similar para as duas fases e, a medida, que o diâmetro aumenta o valor do *band offset* também aumenta, tendendo para o valor obtido para o cristal.

**Palavras-chave:** nanofios; heteroestruturas de nanofios; impurezas substitucionais.

---

## ABSTRACT

Doctoral Thesis

Programa de Pós-Graduação em Física

Universidade Federal de Santa Maria

### THEORETICAL INVESTIGATION OF POSSIBLE APPLICATION OF AlN, GaN AND InN NANOWIRES IN THE ELECTONICS: FIRST PRINCIPLES STUDY

AUTHOR: Marcio Luiz Colussi

ADVISER: Rogério José Bairele

Place and Date: Santa Maria, July 30<sup>th</sup> 2012.

Using the formalism of Density Functional Theory with spin polarization and the Generalized Gradient Approximation for exchange and correlation term, we studied the stability and electronic properties of substitutional impurities of C, Si and Ge in GaN, AlN and InN nanowires and the variation of the band offset with the diameter variation in AlN/GaN nanowires heterojunctions. For the study of substitutional impurities we use AlN, GaN and InN nanowires in the wurtzite phase with diameter of 14.47 Å, 14.7 Å and 16.5 Å, respectively. For the study of variation of the band offset with the diameter of the nanostructure, we use nanowires in the wurtzite phase with a mean diameter ranging from 0.99 nm to 2.7 nm and the zinc blende phase with an average diameter ranging from 0.75 nm to 2.1 nm.

The electronic structure calculations show that of GaN, AlN and InN nanowires are semiconductors with direct band gap at point  $\Gamma$ . To study the substitutional impurities, we consider that the impurity can occupy the cation or anion sites in non-equivalent positions that are distributed from the center to the surface of the nanowire. For the C impurities, in GaN nanowires, we find that when the C atom is substituted in the N site, it will be uniformly distributed along the diameter of the nanowire. When substituted at the Ga site, it will be preferably find on the surface of the nanowire. In this case, the formation energy of  $C_{Ga}$  is almost identical to the  $C_N$ , thus can occur formation of the auto-compensated  $C_N-C_{Ga}$  pair. In AlN nanowires, when the C atom occupying the N site, it is also observed an almost uniform distribution along the diameter of the nanowire with a small preference (less energy formation) to the surface sites. Since the formation energy of the  $C_N$  is lower than  $C_{Al}$  in all regions of the nanowires, taking thus more likely to form  $C_N$ . For InN nanowires, in the center sites, the formation energy of

---

the  $C_N$  and  $C_{In}$  is very similar, and the  $C_N$  will have a uniform distribution along the diameter, but on the surface of the  $C_{In}$  is more stable and band structure show that this configuration has shallow donor levels.

For Ge substitutional impurities in GaN nanowires, we observed that the center of the nanowire, the Ge atom is more likely to be found located in the Ga site, but in surface to find the most likely of N site, this being the most stable configuration. For AlN nanowires, the center of nanowire is possible to find the Ge atom at the N or Al sites, as the formation energy is practically the same. On the surface the more likely it is to find the Ge atom of the N site, which also is the most stable configuration. As for InN nanowires, the Ge atom will be found preferably at the In site with uniform distribution along the diameter of the nanowire. Analyzing the band structure of  $Ge_{In}$  observed shallow donor levels. For the Si substitutional impurities, we obtain that in GaN and InN nanowires of the most stable configuration, the Si atom is to be found at the cation (Ga and In) sites in the central sites of the nanowire and analyzing the band structure of  $Si_{Ga}$  and  $Si_{In}$ , we also observed shallow donor levels. However, for AlN nanowires in the center of the nanowire is greater the probability of finding the Si atom at the Al site, but the surface is greater the probability of finding the Si atom at the N site which is the most stable configuration.

Finally, we analyze the variation of the band offset to the change in diameter of the nanowires forming the heterostructure. We consider heterostructure on the wurtzite and zinc blende phases, therefore during the synthesis the two phases are obtained. We found that the result is similar for the two phases and the extent that the diameter increases the value of the band offset also increases, tending to the value obtained for the bulk.

**Keywords:** nanowires; nanowire heterostructures; substitutional impurities.

---

# SUMÁRIO

|          |                                    |           |
|----------|------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>Os semicondutores.</b>          | <b>10</b> |
| 1.1      | Os nitretos do grupo III . . . . . | 12        |
| 1.1.1    | O GaN . . . . .                    | 14        |
| 1.1.2    | O AlN . . . . .                    | 14        |
| 1.1.3    | O InN . . . . .                    | 15        |
| 1.2      | Dopagem . . . . .                  | 16        |
| 1.3      | Diminuindo Tamanho . . . . .       | 17        |
| 1.4      | Nanotubos . . . . .                | 18        |
| 1.4.1    | Nanotubos de GaN . . . . .         | 19        |
| 1.4.2    | Nanotubos de AlN . . . . .         | 21        |
| 1.4.3    | Nanotubos de InN . . . . .         | 22        |
| 1.5      | Nanofios . . . . .                 | 23        |
| 1.5.1    | Nanofios de GaN . . . . .          | 24        |
| 1.5.2    | Nanofios de AlN . . . . .          | 25        |
| 1.5.3    | Nanofios de InN . . . . .          | 26        |
| 1.6      | Aplicações de nanofios . . . . .   | 27        |
| 1.7      | Heteroestruturas . . . . .         | 28        |
| 1.7.1    | Tipos de band offset . . . . .     | 31        |
| 1.7.2    | Super-redes . . . . .              | 31        |
| <b>2</b> | <b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>       | <b>35</b> |

---

|          |                                                                        |            |
|----------|------------------------------------------------------------------------|------------|
| 2.1      | Equação de Schrödinger . . . . .                                       | 37         |
| 2.2      | Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .                              | 38         |
| 2.3      | Teoria do Funcional da Densidade . . . . .                             | 39         |
| 2.3.1    | Teoremas de Hohenberg-Kohn . . . . .                                   | 40         |
| 2.3.2    | As equações de Kohn-Sham . . . . .                                     | 43         |
| 2.3.3    | Aproximações para o termo de troca-correlação . . . . .                | 47         |
| 2.4      | Integração na zona de Brillouin e o método de Monkhorst-Pack . . . . . | 50         |
| <b>3</b> | <b>METODOLOGIA</b>                                                     | <b>52</b>  |
| 3.1      | Base de ondas planas . . . . .                                         | 52         |
| 3.2      | Tratamento da interação entre elétrons e núcleos . . . . .             | 55         |
| 3.2.1    | Divisão do átomo . . . . .                                             | 55         |
| 3.2.2    | Teoria do pseudopotencial . . . . .                                    | 56         |
| 3.2.3    | Pseudopotenciais de primeiros princípios . . . . .                     | 58         |
| 3.2.4    | Pseudopotencial separável . . . . .                                    | 59         |
| 3.2.5    | Pseudopotencial de norma conservada . . . . .                          | 60         |
| 3.2.6    | Pseudopotencial Ultrassave . . . . .                                   | 61         |
| 3.2.7    | Método Projector Augmented Waves . . . . .                             | 65         |
| 3.2.8    | Forças sobre os íons . . . . .                                         | 71         |
| 3.2.9    | Esquema de supercélula . . . . .                                       | 73         |
| 3.2.10   | Pacote de simulação Vienna Ab-Initio (VASP) . . . . .                  | 73         |
| <b>4</b> | <b>RESULTADOS</b>                                                      | <b>75</b>  |
| 4.1      | Procedimento dos cálculos . . . . .                                    | 75         |
| 4.2      | Estrutura cristalina . . . . .                                         | 78         |
| 4.3      | Nanofios . . . . .                                                     | 80         |
| 4.4      | Impurezas Substitucionais . . . . .                                    | 85         |
| 4.4.1    | Impureza de carbono . . . . .                                          | 85         |
| 4.4.2    | Impureza substitucional de Ge e Si . . . . .                           | 94         |
| 4.5      | Heteroestruturas AlN/GaN . . . . .                                     | 101        |
| <b>5</b> | <b>Conclusão</b>                                                       | <b>105</b> |
| <b>A</b> | <b>Propriedades da função delta de Dirac</b>                           | <b>114</b> |

---

|          |                                                                                                      |            |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>B</b> | <b>Funcionais</b>                                                                                    | <b>115</b> |
| <b>C</b> | <b>Termo <math>F_x(s)</math> e <math>H(r_s, \xi, t)</math> da energia de troca e correlação PW91</b> | <b>118</b> |

---

---

# CAPÍTULO 1

---

## Os semicondutores.

No ano de 1904 foi criada a primeira válvula diodo pelo cientista John Ambrose Fleming, sendo que esta proporcionou um avanço na criação de outros dispositivos e circuitos que permitiram a execução de muitas tarefas que estavam sendo descobertas pelo homem.

Na década de 20 surge a teoria dos semicondutores como promessa tecnológica, sendo que os semicondutores apresentavam uma resistividade intermediária, isto é, uma resistividade maior que a dos condutores e menor que a dos isolantes. Porém só foi na década de 40 que desenvolveu-se a física do estado sólido e junto com ela surge o diodo semicondutor, que substitui a válvula diodo, pois esse consome uma quantidade menor de energia e tem dimensões menores. Em seguida, surge o transistor, substituindo a válvula tríodo e outros dispositivos que foram criados a partir da necessidade imposta pelos novos aparelhos que surgiram e possibilitando o surgimento de outros mais.

Atualmente todos os dispositivos eletrônicos, desde um simples relógio digital até os mais avançados computadores, só são possíveis devido a presença de semicondutores na sua constituição. Portanto, atualmente o elemento semicondutor é primordial na indústria eletrônica e na confecção de seus componentes. Assim, o estudo das propriedades de materiais semicondutores é de grande interesse, principalmente, do ponto de vista tecnológico, devido as suas aplicações na fabricação de componentes eletrônicos, optoeletrônicos e fotônicos, tais como transistores, LED (*Light Emitting Diode*), fotodetectores e LASERs (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*), microprocessadores e nanocircuitos. Em particular os semicondutores de grande *gap* têm adquirido uma importância muito grande na indústria eletrônica como fonte de luz em displays coloridos, iluminação de luz branca, fontes de ultravioleta e lasers de diodo no azul-violeta para aplicação em DVD de alta densidade. Este interesse intenso nestes materiais só veio a acontecer depois da experiência de sucesso que criou o LED azul em 1990. Outra vantagem é que os dispositivos emissores de luz baseados em semicondu-

tores são em geral pequenos, leves e de vida média longa quando comparados com outras fontes de luz.

Muitos materiais semicondutores de diferentes composições são usados atualmente para a confecção de dispositivos eletrônicos, sendo que o mais utilizado é o silício, que pode ser obtido a partir da sílica de alta pureza em fornos de arco elétrico reduzindo o óxido com eletrodos de carbono numa temperatura superior a 1627K. O silício obtido por este processo é denominado metalúrgico com um grau de pureza superior a 99%, sendo que para a construção de dispositivos semicondutores é necessário um silício de maior pureza, que pode ser obtido por métodos físicos e químicos. Entretanto, alguns outros materiais semicondutores se destacam devido as propriedades que possuem, como por exemplo os semicondutores  $AlN$ ,  $GaN$  e  $InN$ , designados neste trabalho como nitretos do grupo III, onde será apresentada uma descrição mais detalhada sobre esses semicondutores a seguir.

Na última década, os nitretos do grupo III e suas ligas, tornaram-se uma das mais importantes classes de materiais semicondutores, sendo que o  $GaN$  é considerado por muitos como o semicondutor mais importante depois do silício. Em particular,  $GaN$  e filmes finos de  $In_xGa_{1-x}N$  e  $Al_xGa_{1-x}N$ , crescido em sistema rico em  $Ga$  (rico em  $Ga$  significa que durante o processo de crescimento têm mais  $Ga$  do que os outros elementos químicos no sistema), são utilizados comercialmente em uma variedade de dispositivos optoeletrônicos incluindo aqueles que emitem luz verde e azul, LEDs ( *Light Emitting Diode* ) e LASERS (NAKAMURA, PEARTON e FASOL, 2000). Ao depositar fósforo granular sobre LEDs de  $GaN$  que emitem na região UV (STERANKA et al., 2002) é possível fabricar emissores de luz branca de alta eficiência que estão previstos para iniciar um papel crucial no desenvolvimento futuro de sistemas de iluminação de alta eficiência para indústria, residências e aparelhos eletrônicos ou máquinas que necessitam de iluminação. Outras aplicações para os nitretos do grupo III são transistores de alta mobilidade eletrônica de  $AlGaN/GaN$  para aplicações em dispositivos de alta potência (SHUR, 1998).

Além da aplicação destes nitretos do grupo III prístinos (sem defeitos ou impurezas) para a construção de dispositivos eletrônicos, os semicondutores podem ser dopados com outros elementos químicos da tabela periódica, onde a condutividade dos semicondutores pode ser facilmente modificada com este processo e dependendo do elemento utilizado para fazer a dopagem é possível obter semicondutores do tipo-p ou do tipo-n. O processo de dopagem será melhor explicado na seção 1.2.

Considerando o potencial de aplicações dos nitretos do grupo III em componentes ativos de dispositivos eletrônicos, e a necessidade de melhorar alguns desses dispositivos e até mesmo a criação de novos, mais potentes e econômicos para suprir as necessidade do mercado, semicondutores nanoestruturados (nanofios e nanotubos) têm sido investigados. Na próxima seção serão apresentadas algumas propriedades estruturais e eletrônicas desses materiais na forma bulk e nas seções seguintes para nanotubos e nanofios. No próximo capítulo serão apresentados os detalhes da metodologia empregada neste trabalho e nos seguintes os resultados obtidos e

conclusões.

## 1.1 Os nitretos do grupo III

Os nitretos do grupo III são compostos sintetizados em laboratório, sendo que a forma cristalina desses materiais pode ser obtida sob diferentes fases, dependendo das condições experimentais de crescimento. As duas fases mais conhecidas são a fase hexagonal (*wurtzita*) que é a estrutura termodinamicamente mais estável em condições ambientais normais (figura 1.1a) e a fase cúbica (*zinc blende*) que é metaestável (figura 1.1b).

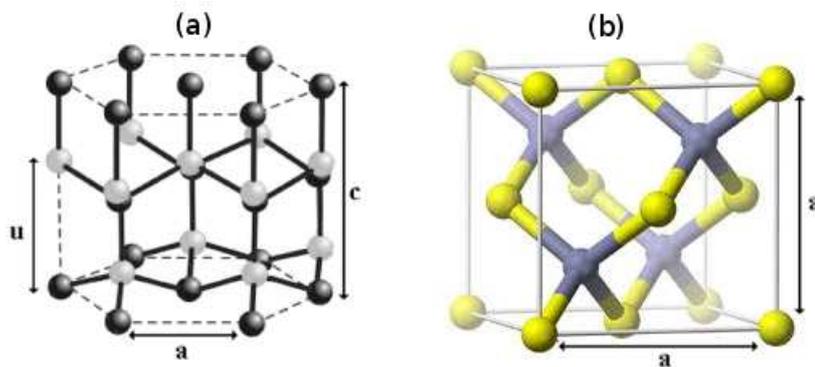


Figura 1.1: Ilustrações representando na parte (a) a estrutura na fase *wurtzita*, onde as esferas pretas representam os átomos de *Ga* e as brancas os átomos de *N* e na parte (b) estrutura na fase *zinc blende*, onde as esferas amarelas representam os átomos de *Ga* e as azuis os átomos de *N*.

A fase *wurtzita* apresenta empilhamento AB (ABAB...), como representado na parte (a) da figura 1.2 e a fase *zinc blende* apresenta empilhamento ABC (ABCABC...) como representado na parte (b) da figura 1.2.

Desta forma, a célula unitária de um nanofio de *GaN*, por exemplo, na fase da *wurtzita* é formada por duas camadas de *Ga* e duas camadas de *N*, já a fase *zinc blende* é formada por três camadas de *Ga* e três de *N*, considerando que a direção de crescimento é paralela ao eixo *z*. Na construção da estrutura, além da fase *wurtzita* ou *zinc blende*, por exemplo, devemos levar em consideração também a direção de crescimento da estrutura. Para a fase cúbica simples, por exemplo, podemos usar os três eixos definidos pelos vetores geradores da rede  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  e  $\vec{a}_3$ , que podem ser primitivos ou não primitivos. Nas estruturas hexagonais é comum o acréscimo de um terceiro vetor de rede paralelo ao plano da base, numa posição que forma um ângulo de  $120^\circ$  com os outros dois vetores da base, e este terceiro vetor não é independente dos outros dois. A figura 1.3 está representando uma célula unitária hexagonal com os quatro vetores da rede, sendo  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  e  $\vec{a}_3$  os vetores da base (mesmo plano) e  $\vec{z}$  perpendicular a este plano.

Usando a figura 1.3 como referência, se uma estrutura hexagonal possui direção de crescimento perpendicular ao plano da base e paralela ao vetor  $\vec{z}$ , então a sua direção de crescimento

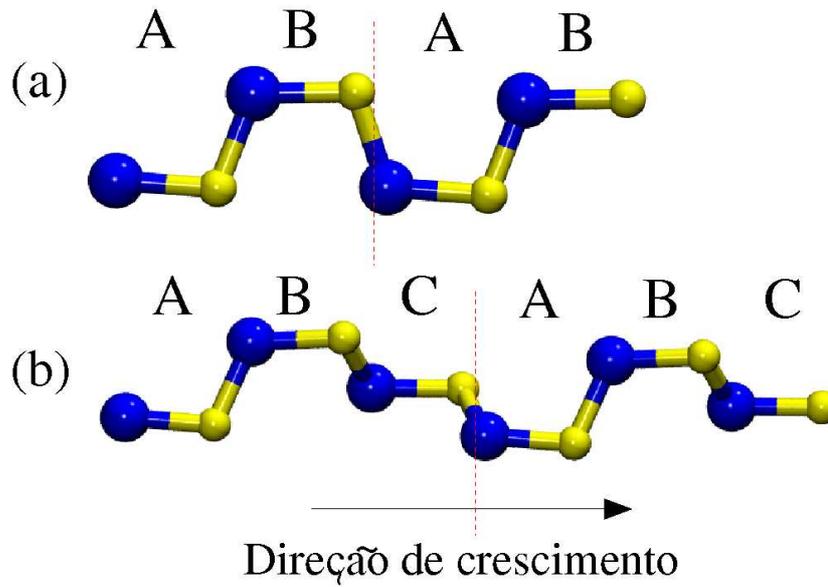


Figura 1.2: Ilustrações representando o empilhamento para a fase *wurtzita* em (a) e para a fase *zinc blende* em (b).

será  $[0001]$  ou  $[000\bar{1}]$ . Agora, se a direção de crescimento for perpendicular ao vetor  $\vec{z}$  e paralela ao plano da base, temos como exemplo de direção de crescimento as direções  $[2\bar{1}10]$ ,  $[11\bar{2}0]$ ,  $[1\bar{1}00]$ , entre outras. Por fim se a direção de crescimento forma um ângulo com o plano da base, a estrutura pode ter direções de crescimento  $[11\bar{2}3]$ ,  $[2\bar{1}\bar{1}3]$ ,  $[1\bar{2}13]$ , entre outras. Como já mencionado, é comum representar a direção de crescimento por quatro vetores, entretanto, muitos autores não utilizam esta notação, e representam a direção de crescimento da estrutura hexagonal por três vetores. Para comparar resultados, podemos converter o sistema de três vetores para o de quatro vetores, usando as relações,

$$\begin{aligned}
 [\vec{u}' \vec{v}' \vec{w}'] &\longrightarrow [\vec{u} \vec{v} \vec{t} \vec{w}], \\
 \vec{u} &= \frac{n}{3}(2\vec{u}' - \vec{v}'), \\
 \vec{v} &= \frac{n}{3}(2\vec{v}' - \vec{u}'), \\
 \vec{t} &= -(\vec{u}' + \vec{v}'), \\
 \vec{w} &= n\vec{w}'.
 \end{aligned}$$

Onde  $n$  é o fator para reduzir o módulo dos vetores aos menores números inteiros. Tendo apresentado as duas fases mais conhecidas dos nitretos do grupo III e podendo descrever a direção de crescimento da estrutura, passaremos agora a estudar algumas propriedades destes materiais.

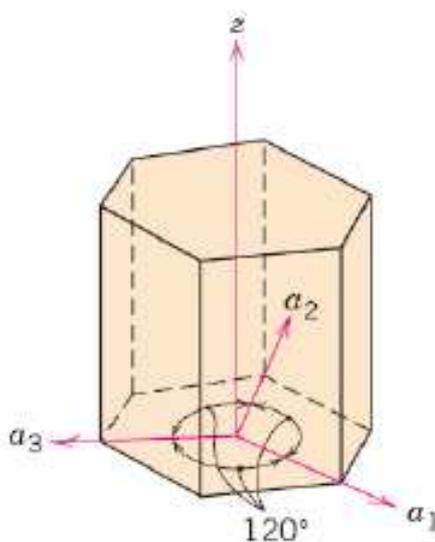


Figura 1.3: Sistema de eixos coordenados para uma célula unitária hexagonal.

### 1.1.1 O GaN

O *GaN* na fase hexagonal possui gap direto que varia de 3,50 eV a 4 K até 3,44 eV a 295 K (MONEMAR, 1974), com os parâmetros de rede dados por  $a \approx 3,19 \text{ \AA}$  e  $c \approx 5,19 \text{ \AA}$  (LESZCZYNSKI et al., 1996). A densidade do *GaN* é de aproximadamente  $6150 \text{ kg/m}^3$ , sendo que este material pode operar em altas frequências e temperaturas, possui alta condutividade térmica, em torno de  $130 \text{ W/mK}$  a 300 K, e estabilidade térmica, com ponto de fusão de 1973 K. Também apresenta alta mobilidade eletrônica ( $440 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  a 300 K). O nitreto de gálio é um material promissor, que pode ser usado para a construção de dispositivos eletrônicos em nanoescala, optoeletrônica e dispositivos detectores bioquímicos.

Como outros semicondutores (*GaAs*, *GaP*), o *GaN* pode conduzir corrente elétrica quando submetido a uma diferença de potencial ou emitir luz quando estimulado. Essas propriedades tornam o *GaN* um material muito cogitado para ser usado na construção de novos dispositivos optoeletrônicos, como os apresentados anteriormente, que se valem tanto dos elétrons condutores de corrente elétrica, quanto dos fótons para processar informação.

### 1.1.2 O AlN

Embora tenha sido sintetizado pela primeira vez em 1907, o *AlN* tem recebido bastante atenção recentemente como um material promissor para ser usado em dispositivos eletrônicos. No estado de equilíbrio, o *AlN* possui uma estrutura hexagonal compacta ( $a \approx 3,11 \text{ \AA}$  e  $c \approx 4,98 \text{ \AA}$  (SCHULZ e THIEMANN, 1977)), com um gap de 6,2 eV a 300 K (YAMASHITA et al. 1979). A ligação *Al - N* é parcialmente iônica com um certo grau de ligação covalente. O *AlN* possui uma densidade de aproximadamente  $3260 \text{ kg/m}^3$  e uma densidade atômica de

$9,58 \times 10^{28} \text{ at/m}^3$ , a dureza é elevada, aproximadamente 12 GPa. O seu ponto de fusão é de 3273 K e seu calor de formação está entre 230 e 320 KJ/mol. Com relação as propriedades térmicas, este material possui um coeficiente de expansão térmica da ordem de  $4,84 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , que é próximo daquele observado para o silício e uma condutividade térmica de 140-180 W/mK a 300 K, sendo que esta condutividade térmica se situa entre as maiores dos semicondutores, o que lhe confere a qualidade de material promissor para uso como substrato de dispositivos eletrônicos de alta potência. A resistividade elétrica é alta, com valores de  $10^{11}$  a  $10^{13} \text{ } \Omega\text{cm}$  a 300 K e uma constante dielétrica de 8 a 11,5 para baixas frequências, esta propriedade é bastante investigada pois está intimamente ligada com as propriedades óticas.

Nos semicondutores de grande gap, em geral, suas propriedades térmicas, elétricas e óticas variam bastante com a técnica de preparação e tem sido esta a maior dificuldade para o melhor aproveitamento das suas propriedades em novos dispositivos. Por exemplo, a resistividade elétrica pode variar numa faixa muito grande de  $10^3$  a  $10^{15} \text{ } \Omega\text{cm}$ . Esta ampla faixa de variação é atribuída à presença de impurezas. No entanto, com o avanço das técnicas de síntese e preparação o *AlN* pode ser produzido com um grau elevado de pureza (LAN et al., 1999; SELVADURAY e SHEET, 1993).

Além das propriedades já citadas, o *AlN* apresenta outras propriedades, tais como elevada resistência à ruptura dielétrica, com valores que vão de 1 a 6 MV/cm, baixa perda de energia em alta frequência. Este conjunto de propriedades tornam-o um forte candidato a substituir o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e o *BeO* na fabricação de dispositivos eletrônicos com elevada dissipação térmica. Outra qualidade interessante é a velocidade da onda acústica ao longo do eixo c do *AlN* que é de 10,4 km/s. Outra característica importante do *AlN* é a sua alta resistência à corrosão e ao desgaste. Devido a estas propriedades, este torna-se um material com um grande potencial para aplicação industrial. Na forma de filme fino, apresenta interessantes propriedades óticas quando depositado sobre safira ou substratos de silício. O *AlN* também pode ser empregado como um material isolante para embalagens de circuitos integrados. Devido a alta velocidade de onda acústica no *AlN*, este pode ser utilizado como filtro de baixa frequência, os quais são empregados em equipamentos de comunicação móvel. O *AlN* também pode ser usado na fabricação de dispositivos optoeletrônicos emitindo do vermelho ao ultravioleta.

### 1.1.3 O InN

O nitreto de índio é considerado um material muito atrativo para o futuro da fotônica e dispositivos eletrônicos de alta velocidade e frequência, devido a sua excepcional propriedade de menor massa efetiva dos nitretos ( $0,11 m_0$ ), alta mobilidade e portadores com alta velocidade de saturação. A densidade do *InN* é de  $6890 \text{ kg/m}^3$ , a condutividade é de  $2-3 \times 10^2 (\text{ } \Omega\text{cm})^{-1}$  a 300 K e o ponto de fusão ocorre a 1373 K. Na fase hexagonal o *InN* apresenta a  $\approx 3,53 \text{ } \text{Å}$  e  $c \approx 5,69 \text{ } \text{Å}$  (DUAN e STAMPFL, 2009) e possui gap direto, que em acordo com as medidas realizadas por WALUKIEWICS e colaboradores (2006) é de 0,67 eV a 0,90 eV, o que está

de acordo com DAVYDOV e colaboradores(2002). O pequeno gap do  $InN$  tem gerado interesse para aplicação como células solares de alta eficiência, diodos emissores de luz e diodos de LASERs. Entretanto, até o momento o  $InN$  foi o semicondutor menos estudado, quando comparado com  $GaN$  e  $AlN$ . São encontrados poucos trabalhos na literatura com resultados para as propriedades do  $InN$ .

Além das propriedades já citadas para o  $GaN$ ,  $AlN$  e  $InN$  puro, estes semicondutores podem ser dopados com impurezas, apresentando propriedades ainda mais interessantes e específicas para a construção de muitos dispositivos eletrônicos. Esta possibilidade será descrita na próxima seção.

## 1.2 Dopagem

Uma das propriedades mais importantes que fazem os materiais semicondutores úteis para a construção de dispositivos eletrônicos é que sua condutividade pode ser facilmente modificada introduzindo-se impurezas em sua estrutura cristalina, cujo processo é conhecido como dopagem. Em estado puro, os semicondutores apresentam uma condutividade elétrica bastante limitada, ao incorporar pequenas quantidades de impureza suas propriedades elétricas alteram-se significativamente.

Em geral, dopantes que produzem as mudanças desejadas no sistema são classificados como aceitadores ou receptores de elétrons. Um átomo doador contribui com elétrons que são fracamente ligados ao material, criando um excesso de portadores com carga negativa. Estes elétrons fracamente ligados podem mover-se livremente ao longo do cristal facilitando, deste modo, a condução na presença de uma diferença de potencial. Basicamente, os átomos doadores introduzem estados de energia abaixo, mas muito próximos, à banda de condução. Os elétrons que estão nesse estado podem ser facilmente excitados para a banda de condução, tornando-se elétrons livres no cristal. Por outro lado, a inserção de um átomo aceitador na estrutura produz buracos, ou seja, falta de elétrons. Semicondutores dopados com impurezas doadoras são chamados tipo- $n$  e dopados com impurezas aceitadoras de tipo- $p$ .

Em particular para materiais do grupo III-V, um exemplo de impureza do tipo- $n$  e tipo- $p$  são átomos do grupo IV. Estas impurezas e outras já foram analisadas quando incorporadas a cristais de  $GaN$ . Impurezas de  $C$ ,  $Si$ ,  $Mg$ ,  $Ge$ ,  $Li$ ,  $Zn$ ,  $Be$  e  $Na$  incorporadas no sítio do gálio já foram estudadas em diferentes trabalhos (WRIGHT, 2002; VAN DE WALLE e NEUGEBAUER, 2004; BOGUSLAWSKI e BERNHOLC, 1997; WANG e CHEN, 2000; NEUGEBAUER e VAN DE WALLE, 1999) e impurezas de  $C$ ,  $O$ ,  $Mg$ ,  $S$  e  $Se$  no sítio do nitrogênio (WRIGHT, 2002; VAN DE WALLE e NEUGEBAUER, 2004; WANG e CHEN, 2000). Estes trabalhos apresentam as características eletrônicas e estruturais destes semicondutores pra presença dessas impurezas substitucionais. Algumas dessas impurezas também já foram estudadas em cristal de  $AlN$  e  $InN$ , como por exemplo  $C$ ,  $Si$ ,  $Ge$ ,  $Mg$ ,  $O$  e  $Be$  em  $AlN$  (BOGUSLAWSKI, BRIGGS e BERNHOLC, 1996; FARA, BERNARDINI e FIORENTINI

1999; MATTILA e NIEMINEN 1997) e  $O$ ,  $Mg$ ,  $Si$  e  $C$  em  $InN$  (STAMPFL 2000; DUAN e STAMPFL, 2009).

Além do cristal, recentemente estes nitretos foram obtidos experimentalmente em estruturas nanométricas, sendo, nanotubos e nanofios as duas principais e mais estudadas, sendo estas estruturas muito cobiçadas para serem aplicadas em nanodispositivos devido as suas notáveis propriedades, que serão apresentadas e discutidas nas próximas seções.

### 1.3 Diminuindo Tamanho

A indústria eletrônica está sempre desenvolvendo uma nova tecnologia que substitua a atual porém melhorada (aprimorada), mantendo assim o desenvolvimento tecnológico, sendo que este desenvolvimento está cada vez mais acelerado, como por exemplo, a velocidade em que os novos aparelhos eletrônicos estão sendo desenvolvidos e aprimorados na última década foi muito maior que na década anterior. Atualmente estamos presenciando o início de uma transição de escala na eletrônica, passando dos componentes micrométricos para os nanométricos (nanotecnologia). O marco inicial da nanotecnologia é tido com a palestra do físico Richard Feynman em 1959 proferida no encontro da *American Physical Society* no Instituto de Tecnologia da Califórnia. Feynman, um dos mais renomados cientistas do século XX e ganhador de um prêmio Nobel em 1965, sugeriu que os átomos poderiam ser organizados em estruturas com propriedades diferentes daquelas que são encontradas livremente na natureza. Com isso materiais com propriedades inteiramente novas poderiam ser criadas.

Em sua palestra intitulada *There's plenty of room at the bottom* (há mais espaço lá em baixo) Feynman mostrou que não há razões físicas que impeçam a fabricação de dispositivos por meio de manipulação dos átomos individuais. Ele propôs ainda que essa manipulação não só era perfeitamente possível, como também inevitavelmente resultaria na fabricação de dispositivos úteis para todos os campos do conhecimento. Entretanto, os avanços significativos em nanotecnologia iniciaram somente no início da década de 80, quando instrumentos que permitiam a nanomanipulação foram criados. Entre esses instrumentos os mais importantes são, microscópio de varredura por sonda (SPM), de varredura por tunelamento (STM), de campo médio (NFM) e de força atômica (AFM).

Atualmente muitos destes dispositivos aos quais Feynman se referiu, estão sendo estudados, muitos já foram fabricados em laboratório e alguns já estão sendo produzidos comercialmente. Com a diminuição do tamanho físico destes dispositivos têm-se uma economia de energia e de material para a construção dos mesmos.

Para aprimorar o desempenho de um dispositivo, pode-se substituir o material convencional ou de alguma forma alterar as suas propriedades como ocorre quando utiliza-se dopagem, como já foi mencionado na seção anterior. Agora se estas alterações forem efetuadas junto de um estudo teórico apropriado, provavelmente teremos um dispositivo mais confiável. A maioria das propriedades físicas são alteradas quando as dimensões geométricas são reduzidas a

valores críticos inferiores a 100 nanômetros. Isto permite, por exemplo, ajustar as propriedades físicas de um material macroscópico, que seja construído a partir de blocos em nanoescala com a composição e dimensões controladas. Alterando o tamanho destes blocos, controlando a sua química interna e superficial, sua estrutura atômica e sua montagem, pode-se projetar propriedades e funcionalidades de formas totalmente novas.

As nanopartículas e nanomateriais possuem comportamento e fenômenos radicalmente diferentes quando comparados aos sistemas macroscópicos (cristal). Suas propriedades mecânicas, eletrônicas, magnéticas, óticas e químicas podem ser utilizadas para a construção de nanodispositivos, com aplicação nas áreas de informática e comunicação, biotecnologia e medicina, fotônica e eletrônica. Entre os materiais nanoestruturados, aqueles com grande potencial de serem aplicados na indústria são os nanotubos e nanofios, como já mencionado, mas a descoberta de planos de carbono com uma única camada (grafeno) estáveis (GEIM e NOVOSELOV, 2007) fez com que este material também seja promissor para a indústria de nanomateriais.

Desde a descoberta dos nanotubos de carbono surgiu um grande interesse na síntese e caracterização de outros materiais unidimensionais. Nanofios, nanotubos, nanobastões e nanofitas constituem as mais importantes classes de nanoestruturas com comportamento quase unidimensional (1D), as quais servem como modelo para diversos estudos das propriedades elétricas, de transporte, óticas, entre outras. Nos últimos anos um grande número de nanofios e nanotubos, formados por diversos materiais têm sido sintetizados. Dentre eles, os de *GaN*, *AlN* e *InN* tem sido amplamente investigados, tanto nos seu processos de síntese, como investigação teórica e experimental sobre suas propriedades.

Pelo fato dos nanotubos serem nanoestruturas tão importantes para o desenvolvimento da nanotecnologia quanto os nanofios, na próxima seção será apresentado resumidamente o processo de síntese para estes nanotubos, juntamente com as suas propriedades e na seção seguinte o mesmo será feito para nanofios.

## 1.4 Nanotubos

Nanotubos de paredes simples podem ser descritos como uma folha enrolada numa forma cilíndrica. Ao enrolar-se uma folha de grafeno, por exemplo, temos como resultado um nanotubo de carbono. Dependendo da forma como a folha for enrolada podemos obter nanotubos *zigzag*, *armchair* ou misto. Na figura 1.4 está sendo representado um nanotubo *armchair* na parte (a) e um *zigzag* na parte (b). Mais detalhes do processo de enrolamento de nanotubos, podem ser obtidos na referência COLUSSI, M. L (2008).

Com a descoberta dos nanotubos de carbono em 1991 por Iijima, muitos experimentos e pesquisas teóricas foram focalizados em diferentes propriedades e na potencialidade da aplicação destas estruturas. Também houve um significativo empenho na pesquisa para sintetizar estruturas tubulares em escala nanométrica constituídas por elementos químicos além do car-

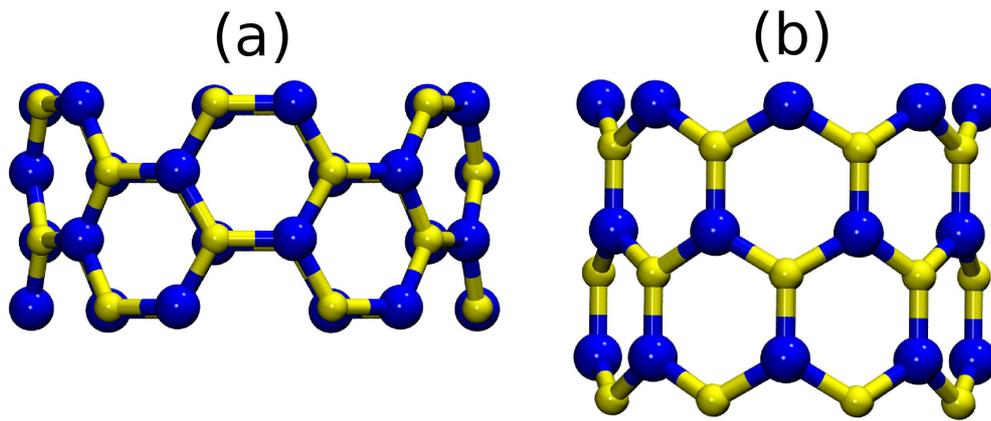


Figura 1.4: Ilustrações representando na parte (a) um nanotubo *armchair* e na parte (b) um nanotubo *zigzag*.

bono. Muitas destas estruturas foram propostas teoricamente e sintetizadas experimentalmente, como por exemplo, nanotubos de silício (JEONG et al., 2003), nitreto de boro (CHOPRA et al., 1995), óxido de zinco (SUN, 2005) entre outros e mistos como os  $B_xC_yN_z$  (HAN, 2001). Nanotubos de  $GaN$ ,  $AlN$  e  $InN$  já foram obtidos e caracterizados experimentalmente através de vários métodos de síntese, como será apresentado a seguir.

### 1.4.1 Nanotubos de GaN

Atualmente, a preparação de estruturas tubulares, principalmente o  $GaN$  depende basicamente de dois processos: O método do modelo direcionado e o crescimento vapor-sólido (VS). O método do modelo direcionado foi utilizado por Goldberger e colaboradores (2003), onde nanotubos de  $GaN$  com diâmetro interno que varia de 30-200 nm e espessura de paredes entre 5 e 50 nm foram sintetizados pela primeira vez. Para fazer estes nanotubos, primeiro nanofios de  $ZnO$  foram crescidos verticalmente. Estas nanoestruturas com formato hexagonal, foram usadas como molde durante a deposição do  $GaN$ . Submetendo estas a uma reação de deposição de vapor químico, o  $GaN$  cresce por camadas nos planos laterais destes nanocilindros de  $ZnO$ , formando uma fina camada. Uma vez que os nanocilindros foram revestidos com uma fina camada de  $GaN$ , os moldes de  $ZnO$  são removidos por um processo térmico.

A figura 1.5 é uma imagem feita em microscópio eletrônico de varredura, onde mostra os nanotubos de  $GaN$  obtidos por Goldberger e colaboradores.

De acordo com os autores, uma análise de difração de elétrons da amostra revelou que os nanotubos apresentam estrutura monocristalina orientada ao longo do eixo  $c$  e com estrutura da *wurtzita*. Fazendo uma análise da composição final, constatou-se pouco sinal de  $Zn$ . A figura 1.5 mostra que a maioria das nanoestruturas apresentam forma tubular e possuem apenas uma extremidade aberta, no entanto, alguns nanotubos foram observados com ambas as extremidades abertas.

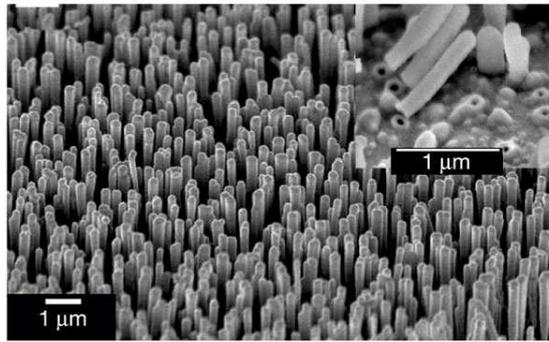


Figura 1.5: Imagem dos nanotubos de  $GaN$ , a figura inserida mostra uma fratura na interface entre o nanotubo de  $GaN$  e o substrato. Figura extraída da referência GOLDBERGER, 2003

Segundo os autores pode-se concluir que as extremidades abertas dos nanotubos eram originalmente localizadas entre a interface  $GaN$ /substrato e sofriam uma ruptura mecânica durante a preparação da amostra. Estas extremidades abertas na superfície do substrato, juntamente com o correspondente nanotubo, podem ser observadas na parte inserida e ampliada da figura 1.5. Uma análise da composição realizada por energia de dispersão de espectroscopia de raio X mostra sinais bem correlacionados de  $Ga$  e  $N$  através das paredes do nanotubo, indicando quantidades iguais deste átomos na formação do  $GaN$  durante a deposição. Após a publicação dos resultados obtidos por Goldberger, outros autores relataram a síntese de estruturas nanotubulares de  $GaN$  (YIN et al., 2004; LIU e BANDO, 2006; JUNG et al., 2006; DING et al., 2007), inclusive na estrutura cubica (HU et al, 2004).

Além dos trabalhos experimentais, na literatura encontramos também estudos teóricos, sendo que estes relatam que os nanotubos de  $GaN$  de uma única camada, ou seja, como se fosse um plano enrolado em forma de um cilindro, são semicondutores e metaestáveis em relação a fase mais estável do  $GaN$  que é o cristal na fase wurtzita. Lee e colaboradores (1999) observaram que os nanotubos *zigzag* apresentam *gap* direto de 2,16 eV no ponto gama, enquanto que os nanotubos *armchair* tem um *gap* indireto de 2,15 eV com o topo da banda de valência aproximadamente na metade da zona de Brillouin. Esses valores correspondem a nanotubos com diâmetros de 8,81 e 8,47 Å, respectivamente. Para os nanotubos *zigzag* o *gap* decresce com o decréscimo do diâmetro, enquanto que para o nanotubo *armchair*, este permanece aproximadamente constante. Kang e colaboradores (2003) realizaram um estudo da estabilidade térmica, concluindo que os nanotubos começam a deformar sua estrutura tubular a 1850K, desintegrando-se completamente a 2500K, sugerindo assim, que estes são resistentes a altas temperaturas. Estudo da estabilidade e das propriedades eletrônicas de nanotubos de  $GaN$  quando defeitos estão presentes na estrutura, também já foram estudados. Colussi e colaboradores (2008) apresentam os resultados estruturais e eletrônicos para antisítios, vacâncias e impurezas substitucionais de  $C$  e  $Si$ .

### 1.4.2 Nanotubos de AlN

Nanotubos de AlN monocristalinos e com seção transversal hexagonal, foram primeiramente reportados por WU e colaboradores (2003), como sendo sintetizados por uma simples nitretação de pó de Al em um forno tubular horizontal. Fazendo a caracterização das nanoestruturas, os autores observaram, por padrões de difração de raio X, que o resultado da síntese é um produto composto de AlN hexagonal e traços residuais de Al não nitretado. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (figura 1.6(a)) revela que o produto é uma mistura de nanotubos e nanofios. Os nanotubos, tem ambas as extremidades abertas, com alguns micrômetros de comprimento e com diâmetros de 30-80 nm. As extremidades abertas apresentam uma morfologia pseudo-hexagonal (fig. 1.6(b)-(c)). Padrões exibidos por difração de elétrons em uma área selecionada da amostra, mostra que a estrutura é monocristalina e hexagonal, com direção de crescimento orientada ao longo da direção [0001].

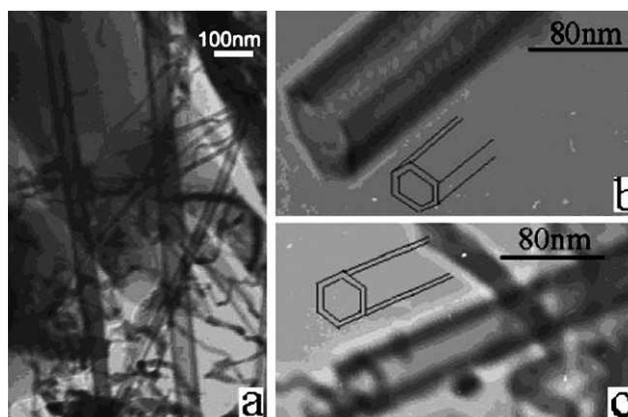


Figura 1.6: (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão contendo nanotubos e nanofios, (b,c) extremidade pseudo-hexagonal aberta de dois nanotubos de AlN em diferentes projeções. As representações esquemáticas estão mostradas nas figuras. Imagem retirada da referência WU e colaboradores, 2003.

Outros trabalhos existentes na literatura também relatam a síntese de nanotubos de AlN monocristalinos com estrutura hexagonal. Podemos citar como exemplo, o trabalho de YIN e colaboradores (2005) que relatam a síntese de nanotubos de AlN revestidos com camadas de carbono na superfície interna e externa do nanotubo, como mostrado na figura 1.7(a) e (b) e representado esquematicamente na parte (c), sendo que estes foram sintetizados usando nanotubos de carbono como modelo. Os nanotubos de AlN, possuem comprimento de alguns micrômetros, diâmetros exterior de 40-50 nm e espessura de parede de 13 nm. As camadas de C nas superfícies internas e externas tem espessura de, aproximadamente, 2-2,5 nm. Análise da composição química revelou que os nanotubos são formados por Al e N com uma razão atômica (estequiometria) de aproximadamente 1:0.97.

Além dos estudos experimentais, também estudos teóricos foram realizados em nanotubos de AlN de uma única camada. Como exemplo, o trabalho de ZHAO e colaboradores (2003)

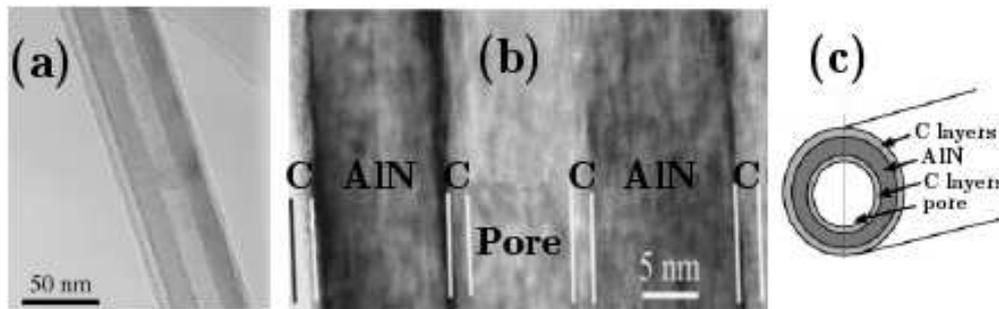


Figura 1.7: (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão onde pode ser visto claramente camadas homogêneas finas com um contraste brilhante em ambas as superfícies do tubo. (b) Ampliação da imagem de microscopia eletrônica de transmissão do nanotubo composto C-AlN-C coaxial. As camadas de carbono, paredes do tubo e o canal do tubo são indicados por linhas paralelas. (c) Seção transversal do modelo do nanotubo composto de C-AlN-C. Imagem retirada do trabalho de YIN e colaboradores, 2005.

que usando cálculos *ab initio*, analisaram a estabilidade e propriedades eletrônicas destes nanotubos. Igualmente aos nanotubos de  $GaN$ , são estruturas metaestáveis, onde o nanotubo *zigzag* tem gap direto de 3,63 eV no ponto gama e o *armchair* indireto de 3,67 eV. Estes valores correspondem a diâmetros de aproximadamente 9,18 e 8,78 Å, respectivamente, e a medida que o diâmetro aumenta o gap aumenta para ambos os nanotubos, um comportamento contrário aos nanotubos de carbono. SIMEONI e colaboradores (2006) analisaram as propriedades estruturais e eletrônicas de nanotubos de  $AlN$  quando defeitos do tipo antisítios, vacâncias e impurezas substitucionais de  $C$  ou  $O$  estão presentes. MIRZAEI e colaboradores (2008) estudaram as propriedades eletrostáticas de nanotubos *zigzag* dopados com  $C$  e REZAEI-SAMETI (2010) estudou as propriedades estruturais e eletrostática de nanotubos de  $AlN$  *armchair* dopados com  $Si$  ou  $Ge$ . JIAO e colaboradores (2010) estudaram a adsorção de  $CO_2$  e  $N_2$  por nanotubos de  $AlN$  de diferentes diâmetros e quiralidades. Nanotubos de  $AlN$  de paredes compostas por duas e três camadas também foram estudados teoricamente por REZOUALI e colaboradores (2009), onde os autores analisam a dependência das propriedades eletrônicas e óticas com o aumento da espessura de parede do nanotubo.

### 1.4.3 Nanotubos de InN

YIN e colaboradores (2004-b) relatam a primeira síntese bem sucedida de nanotubos e nanofios de  $InN$  monocristalinos na estrutura *wurtzita* em grande quantidade, através de uma reação de nitretação de carbono controlada durante um processo de VS. Os nanotubos sintetizados são retos, com vários micrômetros de comprimento e diâmetros externos de 450-550 nm, com espessura de parede de 150 nm. Estes nanotubos estão apresentados na figura 1.8 (a)-(c). Os autores, relatam que não são observadas partículas metálicas na extremidade onde a estrutura termina. Padrões de difração de elétrons mostram que os nanotubos de  $InN$  são monocristalinos e têm estrutura tipo *wurtzita*. Para determinar a composição química dos

nanotubos sintetizados os autores usaram espectroscopia de energia dispersiva de raio X, onde obtiveram que os nanotubos são compostos apenas de  $In$  e  $N$ , com uma razão molar  $In/N$  de 1:0,99 e possuem a extremidade final aberta. A direção de crescimento dos nanotubos de  $InN$  é ao longo da direção  $[\bar{1}2\bar{1}0]$ , obtida por padrões de dispersão de elétrons. Mais tarde SARDAR e colaboradores (2005) também fabricaram nanotubos de  $InN$ .

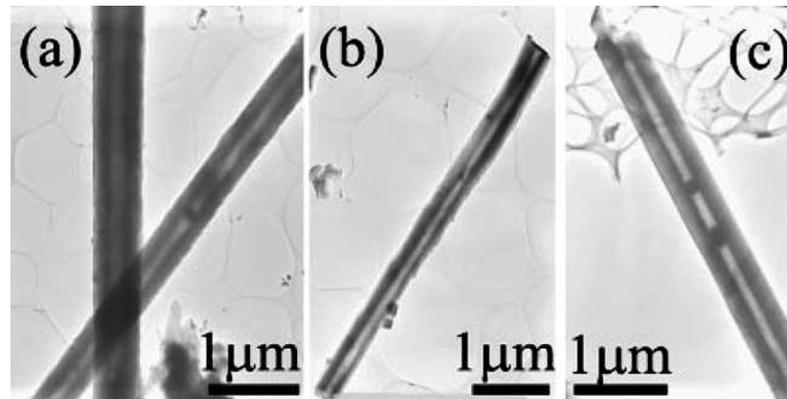


Figura 1.8: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão dos nanotubos de  $InN$ . Imagem retirada da referência YIN e colaboradores, 2004-b.

Cálculos teóricos (QIAN et al., 2005) revelam que nanotubos de  $InN$  apresentam propriedades muito similares aos nanotubos de  $GaN$  e  $AlN$ . São metaestáveis, onde os nanotubos *zigzag* apresentam gap direto no ponto gama de 0,99 eV e os *armchair* gap indireto de 0,98 eV, estes valores correspondem a um diâmetro de aproximadamente 8,0 Å, para ambos os nanotubos. Igualmente aos nanotubos anteriores, à medida que aumenta o diâmetro do nanotubo o gap aumenta, porém esse aumento é muito pequeno, ocorrendo a convergência em 1,09 eV, para diâmetros acima de 12Å.

Apresentados os resultados obtidos com alguns trabalhos experimentais e teóricos para os nanotubos de  $GaN$ ,  $AlN$  e  $InN$ , passaremos agora a apresentar alguns resultados já publicados na literatura para outra forma nanométrica que estes materiais podem ser obtidos, os nanofios.

## 1.5 Nanofios

Nanofios são estruturas nanométricas muito estudadas, mais até que nanotubos, devido a sua potencial aplicação em dispositivos eletrônicos com tamanhos reduzidos. Nanofios de diferentes materiais já tiveram suas propriedades fundamentais estudadas teoricamente e foram obtidos experimentalmente. Estes nanofios podem ser compostos de um único elemento químico, como é o caso de nanofios de  $Si$ ,  $Au$ ,  $Ge$ ,  $Se$  entre outros, ou por dois elementos, como é o caso dos nanofios compostos por elementos químicos do grupo II-VI e III-V, e ainda é possível encontrar nanofios compostos por três ou mais elementos químicos e heterojunções de

nanofios, como exemplo, nanofios de  $GaAs/GaP$ ,  $InAs/InP$ ,  $AlN/GaN$  entre outros. Com relação as propriedades eletrônicas, estes nanofios podem ser metálicos, semicondutores ou isolantes e exibem uma variedade de morfologias interessantes como hexagonal, retangular, triangular, cilíndrico, e até ramificado. Os nanofios semicondutores representam uma nova classe de materiais com grande potencial para aplicações tecnológicas. Esses materiais são quase unidimensionais com elétrons confinados em duas direções, ou seja, nas direções perpendiculares à direção de crescimento. Conseqüentemente, devido aos efeitos de confinamento quântico, estes exibem interessantes propriedades eletrônicas e óticas. Nanofios de  $GaN$ ,  $AlN$  e  $InN$  são semicondutores e algumas destas propriedades serão apresentadas nas subseções a seguir.

### 1.5.1 Nanofios de GaN

Nanofios de GaN obtidos experimentalmente, apresentam principalmente estrutura hexagonal da wurtzita com direção preferencial de crescimento na  $[2\bar{1}10]$  seguida pela  $[0001]$ . Estes nanofios já foram obtidos por diferentes métodos de síntese e caracterizados por diferentes métodos. Como exemplos, podemos citar os trabalhos de KUYKENDALL e colaboradores (2003) e HERSEE e colaboradores (2006). No primeiro trabalho os autores relatam a síntese de nanofios de  $GaN$  com secção transversal triangular, com diâmetro e comprimento que variam entre 15-100 nm e 1-5  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Estes nanofios foram obtidos por MOCVD (*metal organic chemical vapor deposition*) tendo como catalizador um metal, que pode ser ouro, ferro ou níquel. Como precursor para o  $Ga$  e  $N$  os autores usaram trimetalgalio e amônia, respectivamente. Análises de difração de raio X mostram que a estrutura é da *wurtzita* com secções transversais triangulares, como apresentado na figura 1.9(a) e (b). Os autores ainda relatam, que estes nanofios são monocristalinos e puros. No segundo trabalho são obtidos nanofios com secção transversal hexagonal (fig. 1.9(c)). Para sintetizar estes nanofios os autores utilizam MOCVD em um processo similar ao trabalho anterior, mas este caso não requer um catalizador de metal adicional. A localização, orientação e diâmetro de cada nanofio de  $GaN$  são controlados utilizando uma fina máscara de crescimento seletivo que é moldada por litografia interferométrica. Os nanofios produzidos apresentam alta qualidade e o diâmetro é constante ao longo do nanofio.

Além destes dois trabalhos descritos no parágrafo acima com um pouco mais de detalhes, na literatura existem muitos outros trabalhos relatando a síntese de nanofios de  $GaN$  utilizando diferentes processos para obtenção dos mesmos. Como exemplos podemos citar os trabalhos de CHEN e YEH (2000), CHENG e colaboradores (1999), DUAN e LIEBER (2000) entre outros. No entanto, além dos nanofios de  $GaN$  puro já citados, nanofios com impurezas substitucionais já foram obtidos experimentalmente. Como por exemplo, LIU e colaboradores (2003) sintetizaram nanofios de  $GaN$  de alta qualidade dopados com  $Si$  obtidos por HFCVD (*hot – filament chemical vapor deposition*). Estes nanofios possuem diâmetro de aproximadamente 10 nm e a estrutura é hexagonal (*wurtzita*) com crescimento ao longo da direção

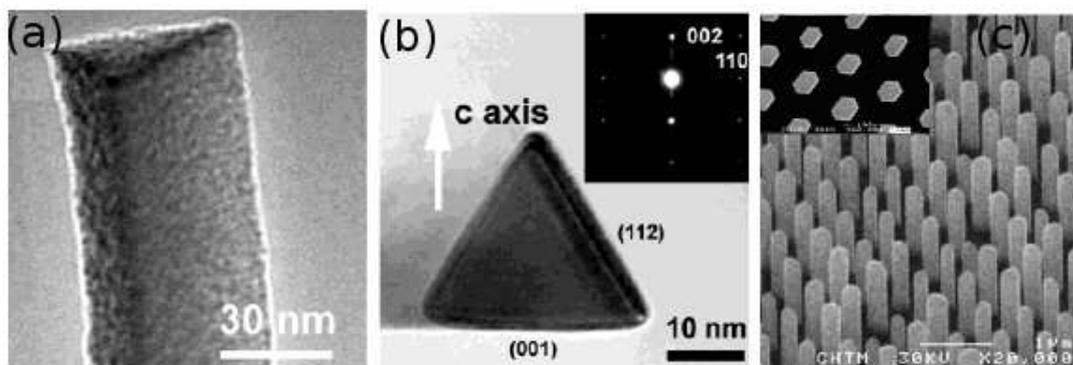


Figura 1.9: (a) e (b) Imagens de Microscopia eletrônica de transmissão mostrando a secção transversal triangular dos nanofios de GaN e na parte (c) micrografia eletrônica de nanofios de GaN (figura inserida é mostrado um plano que revela a simetria hexagonal dos nanofios). Imagens retiradas das referências KUYKENDALL et al. (2003) e HERSEE et al. (2006).

[0001]. Os nanofios são compostos predominantemente por  $Ga$  (48,5 %) e  $N$  (48,5 %), e uma pequena quantidade de  $Si$  (3 %). Esta concentração de 3 % é uniforme ao longo do nanofio. Já RADOVANOVIC e colaboradores (2005), sintetizaram nanofios de  $GaN$  dopados com  $Mn$ . Os autores relatam que estes nanofios são monocristalinos com estrutura da wurtzita e direção de crescimento [0001], o diâmetro é de 33 nm e 230 nm para nanofios com secção transversal hexagonal e triangular, respectivamente. A concentração de  $Mn$  é de 2 % com distribuição uniforme no nanofio. Também, nanofios de  $GaN$  dopados com outros elementos químicos já foram sintetizados, o  $Zn$  (NARUKAWA et al, 2009),  $Fe$  (LI; CAO e CHEN, 2010),  $Mg$  (FURTMAYR et al., 2008) e  $Tb$  (CAO et al., 2010).

Nos dois parágrafos acima, foram citados trabalhos experimentais em nanofios de  $GaN$ , entretanto, alguns trabalhos teóricos neste assunto já foram realizados e publicados na literatura. CARTER e colaboradores (2008), utilizando cálculos de primeiros princípios, investigaram a estrutura atômica e eletrônica de nanofios de  $GaN$  e a dependência desta com a variação do diâmetro e a forma do nanofio. Nanofios com defeitos também já foram estudados teoricamente, como exemplo destes estudos, podemos citar: a estrutura atômica e eletrônica de nanofios de  $GaN$  com vacâncias simples e múltiplas (CARTER e STAMPFL, 2009), as propriedades estruturais e magnéticas de nanofios dopados com  $Cr$  (WANG et al., 2005) e  $Cu$  (XIANG e WEI, 2008). tendo apresentado alguns resultados experimentais e os resultados teóricos para nanofios de  $GaN$ , passaremos agora a analisar nanofios de  $AlN$ .

### 1.5.2 Nanofios de AlN

Nanofios de  $AlN$ , igualmente aos nanofios de  $GaN$ , são obtidos na estrutura da wurtzita, entretanto, a direção de crescimento preferencial é a [0001]. Na literatura podemos encontrar alguns trabalhos relatando a síntese e a caracterização de nanofios de  $AlN$  (LV et al., 2007;

ZHAO et al., 2005; WU et al., 2003-b). Os processos para a obtenção destes nanofios, são similares aos processos usados para obter os nanofios de  $GaN$ , mudando apenas o material precursor do  $Ga$  para o  $Al$ . Os nanofios obtidos com esse processo têm, em média, diâmetros que variam de 20-70 nm e comprimentos de alguns  $\mu m$  até mais de 100  $\mu m$ . Os nanofios são monocristalinos e apresentam um elevado grau de pureza. Estes nanofios estão apresentados na figura 1.10 (a) e (b). Além dos nanofios puros, nanofios de  $AlN$  dopados com  $Mn$  foram sintetizados por YANG e colaboradores (2007), que também relatam resultados para medidas magnéticas nestes nanofios.

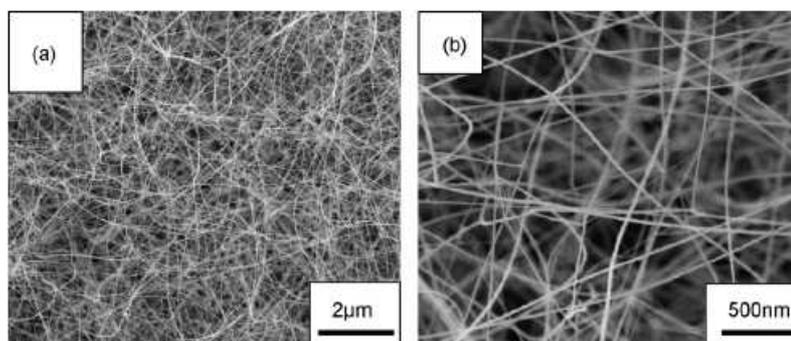


Figura 1.10: (a) Imagem de baixa resolução e de alta resolução em (b) de Microscopia eletrônica de transmissão de nanofios de  $AlN$ . Imagens retiradas da referência LEI et al. (2007).

Similar ao caso de nanofios de  $GaN$ , alguns trabalhos teóricos já foram desenvolvidos em nanofios de  $AlN$ . Estabilidade energética, propriedades estruturais e eletrônicas e estados de superfície já foram analisados por ZHAO e colaboradores (2006) e WU e colaboradores (2008). Propriedades óticas e elásticas foram estudadas por REZOUALI e colaboradores (2010) e MITRUSHCHENKOV e colaboradores (2010), respectivamente. Como pode ser observado, para nanofios de  $AlN$  existem menos trabalhos realizados, quando comparado com nanofios de  $GaN$ . Para finalizar a introdução sobre os nanofios, passaremos agora para nanofios de  $InN$ .

### 1.5.3 Nanofios de $InN$

Igualmente aos dois casos anteriores, nanofios de  $InN$  são obtidos principalmente na estrutura da wurtzita, com direção preferencial de crescimento na  $[11\bar{2}0]$ , seguido pelas direções  $[0001]$  e  $[2\bar{1}10]$ . Estes nanofios (fig 1.11 (a) e (b)) podem ser obtidos por diferentes métodos de síntese (VADDIRAJU et al., 2005; LIANG et al, 2002; JOHNSON et al. 2004). Os Nanofios sintetizados apresentam, em média, diâmetros de 10-100 nm e comprimentos que podem chegar a mais de 100  $\mu m$ . Algumas propriedades destes nanofios já foram medidas experimentalmente. WERNER e colaboradores (2009) realizam medidas de condutividade elétrica e LIU e colaboradores (2009) de transporte elétrico e aprisionamento de carga em nanofios de  $InN$ . Propriedades elásticas foram estudadas e medidas por ROHLIG e colaboradores (2010) e nanofios dopados com  $Si$  ou  $Mg$  foram sintetizados por CUSCÓ e colaboradores (2010).

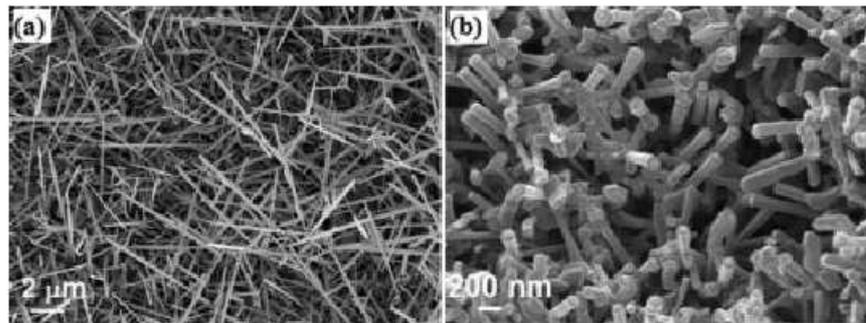


Figura 1.11: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de nanofios de AlN. Imagens retiradas da referência VADDIRAJU et al. (2005).

Os trabalhos citados no parágrafo acima, como mencionado, são todos experimentais. O único trabalho teórico encontrado até o momento, foi o trabalho realizado por MOLINA-SÁNCHEZ e colaboradores (2010), onde os autores usam cálculos *ab initio* e *tight binding* para estudar propriedades eletrônicas e óticas em nanofios de *InN*.

Os Nanofios de *GaN*, *AlN* e *InN* são semicondutores com uma grande importância tecnológica, pois apresentam gap direto e podem absorver e emitir em uma faixa muito ampla, desde o ultravioleta até o infravermelho. Por este motivo podem ser usados para a construção de uma série de dispositivos eletrônicos, que serão apresentados a seguir.

## 1.6 Aplicações de nanofios

Os nanofios do grupo III-V estão sendo explorados para uso potencial em LEDs, LASERs, célula fotovoltaica, separação de água, dispositivos de alta velocidade eletrônica, alta potência entre outras. Existem alguns estudos mais específicos, LI e colaboradores (2009) reportam resultados teóricos do uso de nanofios de *AlN* para armazenagem de hidrogênio, WRIGHT e colaboradores (2010) demonstram que nanofios de *GaN* e *InN* podem ser usados como sensores químicos muito eficientes. Os sensores químicos são dispositivos pequenos, portáteis, de fácil manipulação e não necessitam da adição contínua de reagente para a sua operação podendo, assim, fornecer informação confiável continuamente. Quando a substância química procurada na amostra está presente, o sensor pode identificar a mesma mudando, por exemplo, a sua resistência elétrica, ou a corrente elétrica, ou a tensão elétrica.

No entanto, antes de tais aplicações de nanofios em dispositivos, é preciso fazer um estudo para entender completamente as propriedades que estas nanoestruturas apresentam e como essas propriedades se modificam com uso de dopantes ou até mesmo com a mudança da vizinhança ao qual o material está inserido, para saber qual é a melhor aplicação e como esse dispositivo deve ser construído para desempenhar a sua função com maior eficiência possível. Para nanofios de *GaN*, como também para nanotubos, existem na literatura alguns es-

tudos reportando resultados, no entanto, nanofios de  $AlN$  e principalmente, nanofios de  $InN$  são muito pouco estudados. Por este motivo, neste trabalho analisamos as propriedades estruturais e eletrônicas em nanofios de  $GaN$ ,  $AlN$  e  $InN$  dopados com  $C$ ,  $Si$  e  $Ge$ . Como já foi mencionado, nanofios de  $GaN$  e  $InN$  dopados com  $Si$  já foram obtidos experimentalmente, sendo assim, é importante analisar como as propriedades destes nanofios se modificam quando dopados. Além dos nanofios, também estudamos heteroestruturas formadas por nanofios  $AlN/GaN$ . Na próxima seção está apresentado uma descrição sobre heteroestruturas.

## 1.7 Heteroestruturas

Quando forma-se uma junção com dois semicondutores intrinsecamente diferentes tem-se uma heteroestrutura com uma heterojunção. Em um cristal semiconductor composto de apenas um material os elétrons estão distribuídos numa banda de energia contínua enquanto que, se dois materiais semicondutores são crescidos um sobre o outro, formando uma heterojunção, isto introduzirá uma descontinuidade na banda de condução. Isto ocorre porque os valores absolutos de energia da banda de condução em cada material são, em geral, diferentes. Esta diferença chama-se *band offset* da banda de condução (efeito similar ocorre com a banda de valência). Se o *band offset* da banda de condução é grande o suficiente então os elétrons ficam confinados ao material com a menor energia da banda de condução e, portanto, o número de graus de liberdade que estes exibem é reduzido (KROEMER, 2001).

A magnitude das descontinuidades das bandas é uma das principais características de uma heterojunção, sendo que estas características são comumente usadas em dispositivos eletrônicos, tais como transistores bipolares e HEMTs (*high electron mobility transistors*). A inclusão de uma heterojunção em um transistor bipolar permite aumentar a eficiência do emissor e assim aumentar o fator de amplificação da corrente. Em HEMTs o canal é formado por um gás de elétrons bidimensional próximo à heterojunção. A fabricação de qualquer desses dispositivos requer o conhecimento do *band offset* da heterojunção.

Medir experimentalmente o *band offset* não é uma tarefa fácil, principalmente se os materiais que compõem a heterojunção possuem constantes de rede diferentes. Devido às dificuldades em se obter experimentalmente o *band offset*, busca-se obtê-lo com cálculos de estrutura eletrônica. Há muitos modelos propostos para calcular o *band offset*. Um dos mais simples de todos é o da eletroafinidade, o qual se baseia nas diferenças de eletroafinidade dos dois semicondutores para a determinação do *band offset* da banda de condução. A precisão deste modelo é muito limitada, principalmente porque a afinidade eletrônica é uma propriedade de superfície, e uma superfície tem características muito diferentes do cristal em si, constituindo uma severa perturbação às propriedades do cristal. Na superfície a densidade eletrônica é muito alta (assim como num condutor as cargas se concentram na superfície), muitas vezes resultando em dipolos. Por outro lado, muitas interfaces entre dois semicondutores constituem uma perturbação relativamente pequena (suave). Assim, o uso de quantidades relacionadas à superfície

para obter o *band offset* da heterojunção não é apropriado (VAN DE WALLE, 2003).

Além disso, interfaces de uma heterojunção podem exibir características que vão além das que podem ser descritas a partir da eletroafinidade. O crescimento de uma fina camada da liga *SiGe* sobre o silício pode ser feito de maneira que a liga assuma a constante de rede, no plano, do silício. As tensões que surgem para fazer com que as duas constantes de rede sejam iguais fazem com que haja uma mudança nas bandas de valência e condução e as teorias para a descontinuidade de banda (*band offset*) devem ser capazes de incluir tais efeitos.

Ao juntarmos dois semicondutores, devemos primeiro entender a estrutura atômica da interface. Numa interface ideal, abrupta, deverá ocorrer alguma relaxação dos átomos na vizinhança da junção. Cálculos de primeiros princípios para as forças, determinam em que direção os átomos devem se mover a fim de minimizar a energia do sistema em função das posições atômicas.

O problema de calcular a estrutura de bandas na interface pode ser dividido em duas partes. A parte da interface e a parte de bulk. Consideramos uma junção formada por dois semicondutores A e B como apresentado na figura 1.12. Um cálculo de bulk nos dá a estrutura de bandas do semiconductor A, relativamente a um nível de referência, usualmente uma média do potencial eletrostático  $\bar{V}_A$ . Similarmente, a estrutura de bandas do bulk do semiconductor B tem como referência o nível  $\bar{V}_B$ . A posição da banda de valência,  $E_v$ , é a distância  $E_v - \bar{V}$  acima da posição do potencial eletrostático médio. O *band offset* consiste em determinar a diferença entre os potenciais eletrostático médio A e B,  $\Delta\bar{V}$  mais a quantidade  $(E_{VA} - \bar{V}_A)$  menos a quantidade  $(E_{VB} - \bar{V}_B)$ .

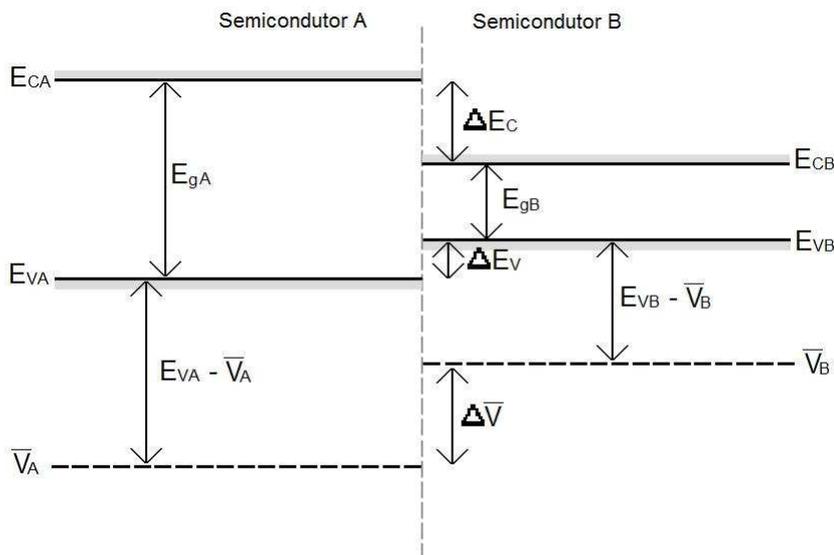


Figura 1.12: Representação esquemática do (des)alinhamento das bandas entre os semicondutores A e B. As posições das bandas de valência ( $E_v$ ) e condução ( $E_c$ ) são indicadas, em relação ao nível de referência  $\Delta\bar{V}$  em cada semiconductor. A diferença entre  $\bar{V}_A$  e  $\bar{V}_B$  determina o band lineup.

Entretanto,  $\Delta\bar{V}$  não pode ser obtido por cálculos somente de bulk pois não há referência

absoluta para o potencial médio num sólido infinito. Assim, não há como determinar a posição absoluta do potencial eletrostático médio de um sólido individual a partir do cálculo da estrutura de bandas.  $\Delta\bar{V}$ , no entanto, pode ser obtido a partir de cálculos de primeiros princípios para uma interface como a mostrado na figura 1.12 e ilustrado para o caso de uma junção entre Si e Ge que esta representada na figura 1.13. Para tornar possível a determinação teórica de  $\Delta\bar{V}$  através de cálculos de energia total em sistemas cristalinos, é necessário que se considere uma célula unitária que contenha a interface entre os dois materiais semicondutores. Se a separação entre as interfaces posicionadas em células unitárias adjacentes for suficiente para que os efeitos de blindagem eliminem a interação entre interfaces vizinhas, seremos capazes de obter as propriedades das interfaces isoladamente.

Cálculos de primeiros princípios estimam que cerca de 6 camadas atômicas são suficientes para “isolar-se” as interfaces, uma vez que longe da interface a densidade de carga e o potencial convergem rapidamente para o seu valor de bulk. A partir daí pode-se determinar as propriedades típicas da região de bulk, com o valor médio do potencial eletrostático.

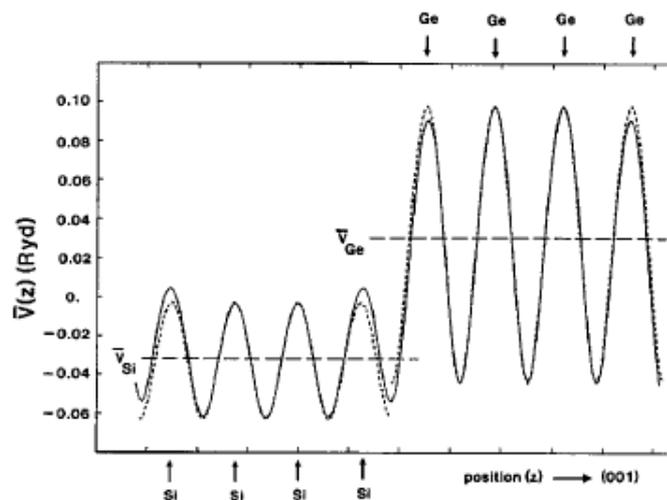


Figura 1.13: Variação do potencial eletrostático médio numa heterojunção Si-Ge, calculado em uma super-rede 4+4 composta de Si sem tensão e Ge tensionado. A linha pontilhada corresponde ao potencial para o bulk, onde pode ser observado que o potencial de bulk coincide com  $\bar{V}(z)$  já a uma distância de uma camada atômica de distância da interface. Figura retirada da referência (VAN DE WALLE, 2003).

Como já mencionado a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) falha na previsão dos gaps de energia. Sendo assim, são necessárias correções à DFT para se obter os extremos da banda (fundo da banda de condução, topo da banda de valência) em relação ao potencial eletrostático médio. Por outro lado,  $\Delta\bar{V}$  depende somente da densidade de carga na heterojunção e esta é uma propriedade do estado fundamental corretamente descrita pela DFT.

### 1.7.1 Tipos de band offset

Os alinhamentos de banda que podem resultar de uma heterojunção pertencem a uma das seguintes categorias apresentadas na figura 1.14.

#### Tipo I

Neste tipo de alinhamento (fig.1.14 (a)) os *band offset* de condução e de valência têm sinais opostos. Os estados da banda de condução estão do mesmo lado da heterojunção que os estados de energia mais altos da banda de valência. O material que apresenta tal *band offset* é normalmente um semiconductor de gap direto. Esse tipo de heterojunção é usado em dispositivos optoeletrônicos, tais como lasers, nos quais elétrons e buracos estão envolvidos na operação do dispositivo. Ambos tipos de portadores estão confinados numa mesma região do espaço. Este é o tipo de alinhamento mais comum e é chamado, em inglês, de *straddling lineup*.

#### Tipo II

O estado de menor energia da banda de condução está de um lado da heterojunção, enquanto que o estado de mais alta energia da banda de valência está do outro lado da heterojunção (fig.1.14 (b)), com uma separação energética entre estes dois estados menor que o menor dos *gaps* de bulk. Em estruturas bipolares com este alinhamento os elétrons e buracos estão confinados em diferentes camadas e, portanto, estas estruturas são espacialmente indiretas. Também conhecido por *staggered lineup*.

#### Tipo III

Conhecidos por *broken – gap lineup* (fig.1.14 (c)), é o extremo do caso anterior. O fundo da banda de condução de um lado cai abaixo do topo da banda de valência do outro lado.

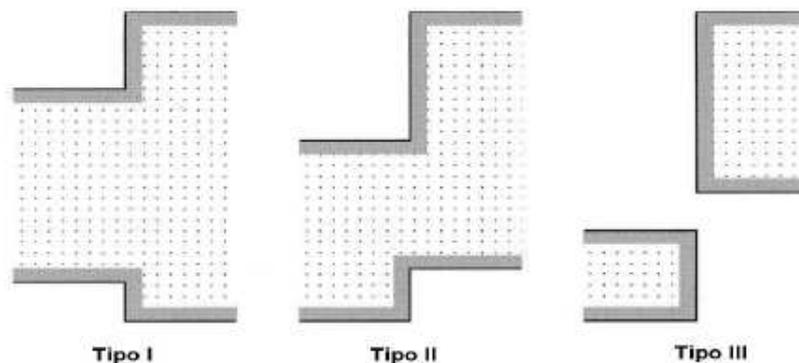


Figura 1.14: Os três tipos de *band offset*, também chamados *straddling*, *staggered* e *broken – gap*. figura retirada da referência KROEMER, 2001.

### 1.7.2 Super-redes

São sistemas formados pelo crescimento periódico e alternado de camadas de dois materiais cuja espessura varia de 10 a 100 nm (fig.1.15 (a)). Neste sistemas temos a formação de

poços de potencial separados por barreiras (fig.1.15 (b)) análogas ao que acontece em um cristal natural. No caso de um cristal natural a separação entre os poços de potencial é a distância interatômica na rede cristalina, enquanto que nas super-redes este distanciamento é a espessura das camadas, disso resultou o nome super-redes cristalinas (CHIQUITO, 2004). Numa super-rede a disposição periódica dos poços de potencial origina estados eletrônicos estendidos na direção do crescimento da super-rede, conhecidos por minibandas, da mesma maneira que a disposição periódica dos poços de potencial numa rede cristalina origina estados eletrônicos estendidos por todo o cristal.

Se a largura das barreiras é suficientemente pequena haverá a sobreposição das funções de onda que descrevem os portadores de carga em poços quânticos vizinhos. Inicialmente degenerados, quando em poços quânticos isolados, os estados discretos se alargam em bandas permitidas (minibandas) separadas por faixas de energias proibidas (minigaps), como em uma rede cristalina natural.

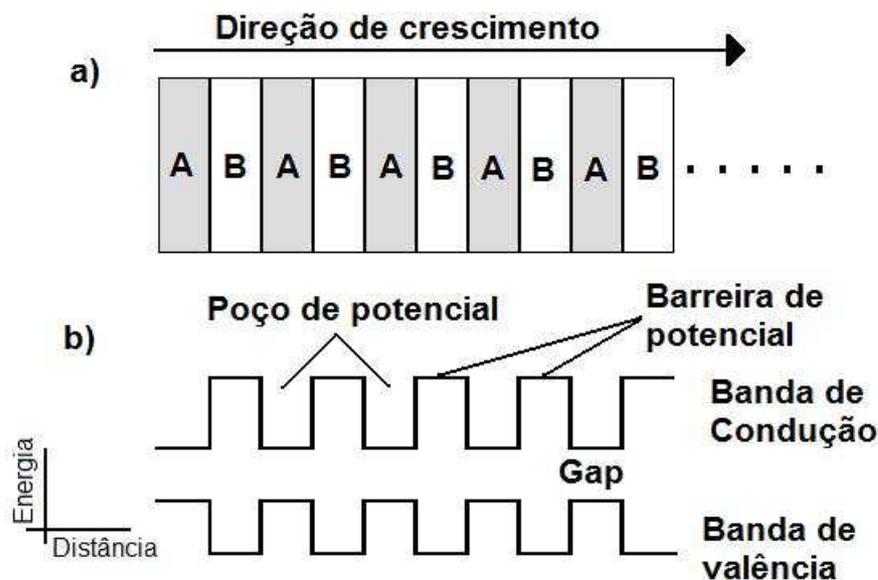


Figura 1.15: Super-rede crescida por MBE:(a) uma super-rede é formada pelo crescimento periódico e alternado de camadas de dois semicondutores com energias de *gap* diferentes. (b) tendo energias de *gap* diferentes, há uma descontinuidade em energia nas interfaces entre camadas adjacentes.

Quando as dimensões de um sistema são comparáveis ao comprimento de onda de De Broglie ( $\lambda_B$ ), o movimento dos portadores de carga neste sistema torna-se quantizado, implicando em mudanças no espectro energético e nas propriedades dinâmicas dos portadores. Se somente uma das dimensões é comparável a  $\lambda_B$ , diz-se que o sistema comporta-se dinamicamente como um sistema bidimensional (2D, poços quânticos). Limitando o movimento em duas e três direções, serão obtidos sistemas unidimensionais (1D, fios quânticos) e zero-dimensionais (0D, pontos quânticos). Por esta regra, como somente na direção de crescimento das super-redes temos comprimentos comparáveis com  $\lambda_B$ , pode-se dizer que uma super-rede é bidimensional.

Uma super-rede semicondutora é formada pelo crescimento periódico e alternado de camadas de dois semicondutores com energias de gap diferentes. Como os materiais possuem energias de gap diferentes, deve aparecer uma descontinuidade de energia nas interfaces entre duas camadas adjacentes.

Desde que TSU e ESAKI (1970) sugeriram, pela primeira vez, as potencialidades dos materiais compostos de junções de diferentes semicondutores, muita ênfase na área de estado sólido tem sido dada ao estudo das propriedades físicas destes materiais. Com o avanço das técnicas de crescimento de materiais, tornou-se possível a fabricação de estruturas compostas de junções de diversos materiais. No caso em que a diferença entre os parâmetros (constantes) de rede dos materiais que formam a heteroestrutura é pequena, os defeitos que aparecem no material, devido ao descasamento entre as constantes de rede, podem ser bastante minimizados ou até inexistentes. As propriedades eletrônicas das heteroestruturas podem ser controladas através dos parâmetros das amostras, como, por exemplo, material hospedeiro, largura das camadas de cada material, dopagem, etc.

Os semicondutores  $GaN$  e  $AlN$  são excelentes candidatos para compor heteroestruturas  $GaN/AlN$  livres de defeitos, pois possuem parâmetro de rede próximos, com um descasamento em torno de 2,2%. Nanofios compostos de superrede  $GaN/AlN$  já foram obtidos experimentalmente. Landré e colaboradores (LANDRÉ et al, 2010) relatam a síntese destas nanoestruturas usando MBE. As nanoestruturas apresentam diâmetros de 23 nm e o comprimento de 100 nm, com uma base de  $GaN$  e a heteroestrutura  $GaN/AlN$  no topo. A espessura das camadas de  $AlN$  e  $GaN$  na superrede é de 2,3 e 2 nm, respectivamente. Uma representação destas nanoestruturas está demonstrada na figura 1.16.

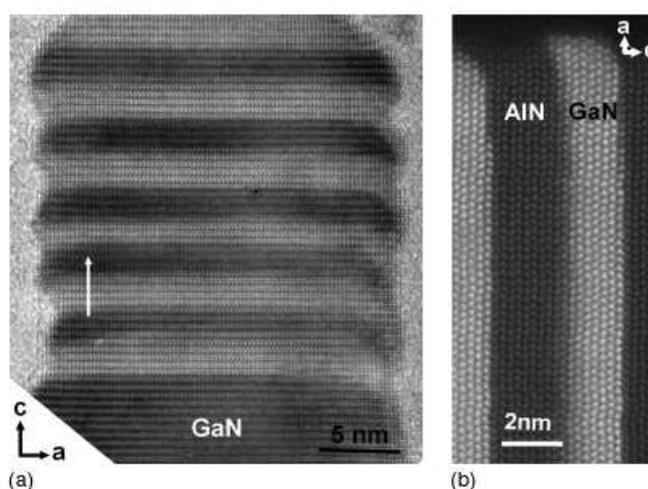


Figura 1.16: (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão do nanofios com a superrede  $GaN/AlN$ . Pode ser observado cinco bicamadas de  $AlN/GaN$  crescidas em cima da base de  $GaN$ . (b) Imagem de HAADF (*High-angle angular Dark-Field*) mostra que é insignificante a interdifusão que ocorre entre o  $GaN$  e o  $AlN$ . Imagens retiradas da referência LANDRÉ et al. (2010).

No capítulo de introdução da tese foi apresentada algumas propriedades do  $GaN$ ,  $AlN$  e  $InN$  na fase bulk que foram estudadas teoricamente e algumas obtidas ou medidas experimen-

talmente. Esses materiais quando dopados com elementos do grupo IV, apresentam propriedades de semicondutores do tipo p ou tipo n. Como conhecido na literatura, os nanofios possuem propriedades diferentes que suas contrapartes bulk e devido a grande possibilidade de aplicação de nanofios na construção de novos dispositivos eletrônicos com propriedades melhores e mais avançadas que os atuais. Assim, se dopar nanofios de  $GaN$ ,  $AlN$  e  $InN$  com impurezas do grupo IV, estes nanofios também vão apresentar propriedades de semicondutor do tipo p ou tipo n? Para responder esta pergunta, realizamos um estudo teórico de impurezas substitucionais de  $C$ ,  $Si$  e  $Ge$  em nanofios de  $GaN$ ,  $AlN$  e  $InN$ . Analisamos as propriedades estruturais e eletrônicas desses nanofios.

Na parte final do trabalho estudamos heteroestruturas formadas por nanofios  $AlN/GaN$ . As heteroestruturas são aplicadas na construção de diversos dispositivos eletrônicos, como por exemplo Lasers. Mas para construir um dispositivo eletrônico com uma heteroestrutura em particular é preciso conhecer o *band offset* desta heteroestrutura. O *band offset* do  $GaN$ ,  $AlN$  e  $InN$  na fase bulk já foi calculado teoricamente e medido experimentalmente. Para heteroestruturas formadas por nanofios  $AlN/GaN$  o *band offset* ainda não foi calculado e, também, como os nanofios não têm um valor fixo para o diâmetro, ou seja, os nanofios obtidos experimentalmente possuem diâmetros que podem variar de 1,5 nm até 20 nm ou mais e como o gap do nanofio depende do diâmetro, e o *band offset* depende do gap, vai depender do diâmetro do nanofio também. Assim vamos analisar a variação do *band offset* com o aumento do diâmetro do nanofio  $AlN/GaN$  que forma a heteroestrutura.

---

---

# CAPÍTULO 2

---

## FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Uma das grandes preocupações dos físicos é explicar, a partir da mecânica quântica, as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas dos sólidos conhecendo-se somente os átomos componentes do sistema. Para isso é necessário resolver a equação de Schrödinger para o sistema eletrônico com mais de um elétron sob a ação de um potencial periódico, ou seja,  $V(\vec{r} + \vec{R})$  sendo  $\vec{R}$  um vetor de translação da rede de Bravais,  $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$  onde os  $\vec{a}_i$  são os vetores da rede e  $n_i$  números inteiros. O teorema de Bloch mostra que a função de onda é tal que  $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i(\vec{k} \cdot \vec{R})} \Psi(\vec{r})$  onde  $\vec{k}$  é um vetor do espaço recíproco. O vetor de onda  $\vec{k}$  pode ser transladado para a primeira zona de Brillouin. A zona de Brillouin é equivalente a célula de Wigner-seitz do espaço direto. As diferentes zonas de Brillouin são separadas pelos vetores de translação ( $\vec{G}$ ) da rede recíproca, que são definidos por  $\vec{G} = m_1\vec{b}_1 + m_2\vec{b}_2 + m_3\vec{b}_3$ , sendo que os  $\vec{b}_i$  são obtidos por  $\vec{b}_i = (2\pi\vec{a}_j \times \vec{a}_k) / (\vec{a}_i \cdot (\vec{a}_j \times \vec{a}_k))$  e os  $m_i$  são números inteiros. As  $\Psi_{\vec{k}}$  são chamadas de estados de Bloch ou de funções de ondas cristalinas. Entretanto, estas soluções analíticas exatas são impraticáveis e diversos métodos podem ser utilizados para a construção dos orbitais de Bloch.

O primeiro método para um sólido cristalino e unidimensional que obteve um relativo sucesso foi o modelo de Kronig-Penney. Neste modelo o potencial real é substituído por uma sucessão de poços ou barreiras de potencial como ilustra a figura 2.1.

O modelo de Kronig-Penney prevê a estrutura de bandas do cristal, inclusive a banda proibida (gap), contudo para um caso realístico este modelo é muito simplificado. Outros métodos que podemos destacar são os métodos empíricos como o método dos elétrons fortemente ligados (*tight binding*) que fazem uso de bases localizadas tipo LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbital*). Os métodos empíricos são fortemente dependentes da parametrização sendo que para sistemas mais complexos os resultados podem não ser de grande confiabilidade. Por outro lado os métodos de primeiros princípios para um grande número de átomos, torna-se

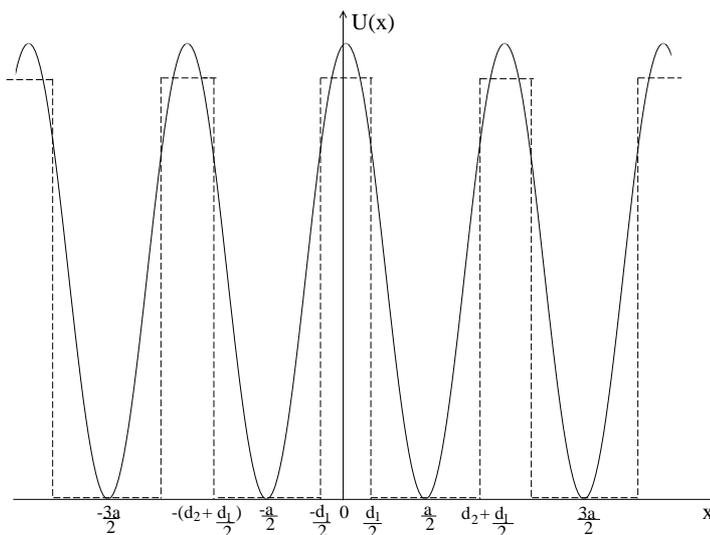


Figura 2.1: A linha contínua representa o potencial real e a linha tracejada o potencial aproximado de Kronig-Penney.

inviável do ponto de vista computacional. Uma outra solução para este problema é usar a densidade eletrônica como um objeto fundamental, método este proposto por Hohenberg e Kohn em 1964 conhecido como Teoria do Funcional da Densidade (DFT), onde conhecer a densidade  $\rho$  dos elétrons em cada ponto do espaço é suficiente para determinar a energia total e as demais propriedades do sistema. Para a formulação da DFT, tal como conhecemos hoje, trabalhos anteriores foram decisivos, como as publicações independentes de Thomas em 1927 e Fermi em 1928 originando a formulação conhecida como aproximação de Thomas-Fermi.

A DFT se mostrou tão bem sucedida nas áreas da física da matéria condensada e química teórica que o prêmio Nobel de química foi concedido a W. Kohn em 1998. A importância desta metodologia pode ser comprovada pelos inúmeros resultados teóricos alcançados por meio dela nas últimas décadas. Resultados que vêm se aproximando cada vez mais dos obtidos experimentalmente. Temos hoje cálculos de distância de ligação entre moléculas apresentando uma média de erro menor que 0,001nm, valores de parâmetro de rede em sólidos com erros menores que 0,005nm e diferenças nas energias moleculares menores que 0,2 eV, quando comparados a resultados experimentais (CAPELLE, 2006). Os procedimentos e aproximações fundamentais utilizados em nosso trabalho são:

- (I) A aproximação de Born-Oppenheimer, que permite desacoplar o movimento dos núcleos e dos elétrons, sendo que os núcleos atômicos e os elétrons das camadas internas, que são chamados usualmente de caroço atômico;
- (II) A DFT, para modelar as interações elétron-elétron e elétron-caroço;
- (III) Base formada por um conjunto de ondas planas;
- (IV) O pseudopotencial, que substitui a forte interação entre os elétrons de valência e o caroço por um pseudopotencial suave;
- (V) O código computacional VASP, que resolve as equações de Kohn-Sham de forma

autoconsistente;

(VI) Para a simulação de sistema periódico e com defeitos utilizamos o método da célula unitária ampliada ou supercélula.

Os efeitos de temperatura são negligenciados considerando todos os cálculos com  $T = 0$  (temperatura no zero absoluto). Faremos agora uma descrição detalhada dos procedimentos utilizados. Esta descrição está baseada nas notas de aula de Adalberto Fazzio (Estrutura Eletrônicas de Materiais), no livro de José D. Vianna, Adalberto Fazzio e Sylvio Canuto (Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional) e no resumo completo de Klaus Capelle (*A bird's-eye view of density-functional theory*) (CAPELLE, 2002).

## 2.1 Equação de Schrödinger

Toda informação que pode ser obtida sobre um sistema quântico não relativístico está contida na função de onda  $\Phi(\vec{r}, t)$ , que é a solução da equação de Schrödinger para um sistema não relativístico,

$$-i\hbar \frac{\partial \Phi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \hat{H}\Phi(\vec{r}, t), \quad (2.1)$$

onde  $\hat{H}$  é o operador hamiltoniano.

Usualmente, nos sistemas físicos de interesse, como é o caso de um sistema multi-elétrônico que será estudado, a energia potencial não depende do tempo, então  $\Phi(\vec{r}, t)$  pode ser escrita como o produto de duas funções, uma dependendo somente das coordenadas espaciais e a outra, dependendo somente do tempo, ou seja,  $\Phi(\vec{r}, t) = \Psi(\vec{r})T(t)$ . Assim, usando o método de separação de variáveis a equação de Schrödinger pode ser separada em duas equações. A parte temporal, é dada por  $T(t)$  cuja a solução é  $T(t) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}}$ . A parte espacial  $\Psi(\vec{r})$  obedece a uma outra equação, chamada de equação de Schrödinger independente do tempo e dada por,

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}), \quad (2.2)$$

onde  $E$  é a energia total do sistema.

Se o sistema de interesse for formado por um conjunto de  $N$  elétrons e  $M$  núcleos com interação coulombiana entre eles, como um sólido ou uma molécula por exemplo, o hamiltoniano completo desse sistema pode ser escrito como:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_{\vec{R}_A}^2}{M_A} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_i|} + \\ & + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1(j \neq i)}^N \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^M \sum_{\substack{B=1 \\ A \neq B}}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}. \end{aligned} \quad (2.3)$$

onde  $e$  e  $m_e$  representam os valores absoluto da carga e da massa do elétron,  $Z_A$  e  $M_A$ , o

número atômico e a massa do núcleo na posição  $\vec{R}_A$ . O primeiro e o segundo termos são os operadores energia cinética dos núcleos e elétrons, respectivamente. O terceiro, o quarto e o quinto termos, as energias potenciais de interação coulombiana, atração entre elétrons e núcleos, repulsão entre elétrons e repulsão entre núcleos, respectivamente. Encontrar a verdadeira função de onda  $\Psi(\vec{r})$  para um sistema descrito por esse hamiltoniano é um problema não solúvel, então se faz necessário a utilização de certas aproximações. A primeira aproximação a ser feita é a aproximação de Born-Oppenheimer.

## 2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

A massa do núcleo é sempre maior que a massa dos correspondentes elétrons, interpretando estas partículas como clássicas. Então, no referencial do centro de massa de um sistema de núcleos e elétrons, as velocidades dos núcleos são sempre muito menores do que as velocidades dos elétrons. Assim, é razoável utilizar a aproximação de Born-Oppenheimer, que consiste em desprezar o movimento dos núcleos perante o movimento dos elétrons. Desta forma, para os elétrons é como se os núcleos estivessem fixos e para os núcleos é como se os elétrons estivessem sempre no seu estado fundamental, ou seja, o movimento eletrônico ocorre simultaneamente com as mudanças nas configurações nucleares.

Com essa aproximação para o problema eletrônico, o primeiro termo do hamiltoniano descrito na expressão 2.3 passa a ser considerado nulo e o último pode ser tomado como constante. Desta forma, o sistema de interesse pode ser pensado como um conjunto de  $N$  elétrons interagindo uns com os outros em movimento numa região onde existe um campo externo, gerado pelos núcleos imóveis. É usual referir-se a tal sistema simplesmente como um sistema de muitos elétrons. Portanto, o hamiltoniano passa a ser,

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}, \quad (2.4)$$

onde:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_{\vec{r}_i}^2; \quad (2.5)$$

$$\hat{V}_{ee} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1(i \neq j)}^N \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|}; \quad (2.6)$$

$$\hat{V}_{ext} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_i|}. \quad (2.7)$$

Os termos  $\hat{T}$  e  $\hat{V}_{ee}$  são universais, isto é, têm a mesma forma qualquer que seja o sistema de muitos elétrons em questão. A informação que especifica o particular sistema está inteiramente em  $\hat{V}_{ext}$ , que representa a energia de interação entre os elétrons e os núcleos.

A parte que descreve o movimento nuclear pode ser resolvida com dinâmica molecular

quântica ou utilizando as ferramentas da mecânica clássica calculando a força de interação entre os núcleos, este processo está descrito com mais detalhes no próximo capítulo.

O processo de dinâmica molecular exige um enorme esforço computacional, com isso optamos por encontrar a geometria de equilíbrio através do cálculo de forças usando o procedimento de Hellmann-Feynman (FEYNMAN, 1939). Ignorar o movimento dos núcleos perante ao movimento dos elétrons, tornou o sistema muito mais simples em relação ao original, porém ainda de difícil tratamento. Para simplificar este hamiltoniano, foram desenvolvidos alguns métodos para calcular a energia total do sistema, como por exemplo, o Método de Hartree-Fock que obteve bastante sucesso para átomos e moléculas. Este método está baseado na determinação da função de onda de muitos corpos, a qual depende de  $3N$  variáveis (três coordenadas espaciais, sem levar em conta o spin) para os  $N$  elétrons. Isso implica em um esforço computacional muito grande, depende fortemente da base utilizada para a expansão das funções de onda de um elétron, conhecido como orbital molecular (OM) e ainda não traz informações sobre a correlação eletrônica. Isto fez com que métodos com maior eficiência fossem desenvolvidos. Um método mais eficiente é a DFT que utilizamos e descreveremos a seguir.

## 2.3 Teoria do Funcional da Densidade

A maneira usual de resolver um problema quântico é especificar o sistema pela definição do potencial externo  $V_{ext}(\vec{r})$ , montar o hamiltoniano conveniente, resolver a equação de Schrödinger encontrando  $\Psi(\vec{r})$  e calcular o valor esperado dos observáveis de interesse com esta função de onda.

A DFT oferece uma abordagem alternativa para o tratamento do problema de muitos corpos, onde a energia total eletrônica do sistema passa a ser escrita como um funcional da densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ , desta forma,  $E[\rho(\vec{r})]$ . A vantagem está no fato de que a densidade depende somente de três variáveis e além disso, é uma quantidade mais simples de ser interpretada e menos abstrata que a função de onda do sistema. A DFT junto com um método auto-consistente, atualmente pode ser considerada como sendo o método mais bem sucedido em cálculos de primeiros princípios na física do estado sólido devido à alta eficiência computacional e aos bons resultados fornecidos.

A DFT foi estabelecida a partir de dois trabalhos, de K. Hohenberg e W. Kohn em 1964 (HOHENBERG e KOHN, 1964) e de W. Kohn e J. Sham em 1965 (KOHN e SHAM, 1965). Porém, o ponto de partida para o seu desenvolvimento foi o método de Thomas-Fermi da década de 20, que é um dos primeiros métodos propostos para resolver problemas de muitos elétrons e está baseado no modelo de Fermi-Dirac para um gás de elétrons livres. Neste modelo os elétrons se movem independentemente uns dos outros sob a ação de um potencial tipo poço quadrado infinito, cuja solução é bem conhecida. Sua importância para a formulação da DFT se deve ao fato de que foi neste método que pela primeira vez a energia do sistema foi escrita em termos da densidade eletrônica. Entretanto, a DFT não alcança um grande sucesso em todos os

sistemas eletrônicos, em particular sistemas fortemente interagentes como são os condensados de Bose-Einstein que estão fora do domínio desta teoria.

Na DFT, supõe-se que os sistemas físicos diferem uns dos outros pelo potencial externo  $V_{ext}(\vec{r})$ , tratando a energia cinética  $T$  e o potencial elétron-elétron  $V_{ee}$  como sendo universais. Além disso, ela faz um mapeamento do sistema interagente através de um sistema de elétrons não interagentes, mas que está sujeito a um potencial externo tal que a densidade de partículas para o estado fundamental desse sistema seja a mesma do sistema interagente. Desta forma, ela transforma uma equação de  $N$  partículas em  $N$  equações de uma partícula. A seguir apresentaremos mais detalhes sobre este desenvolvimento.

### 2.3.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Os teoremas de Hohenberg-Kohn permitem reformular o problema de muitos elétrons interagindo em um potencial externo, usando a densidade eletrônica como variável básica. Estes teoremas estabeleceram a conexão entre a densidade eletrônica e a equação de Schrödinger para muitas partículas. Dessa maneira, obtendo-se a densidade eletrônica do sistema no estado fundamental obtém-se a energia do estado fundamental, de maneira exata, e as demais propriedades eletrônicas do sistema.

O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn apresenta que: *A densidade de carga do estado fundamental  $\rho(\vec{r})$  (a menos de uma constante) de um sistema de elétrons interagentes em um dado potencial externo  $V_{ext}(\vec{r})$ , determina esse potencial univocamente.*

A demonstração deste teorema é relativamente simples. Sendo  $\rho(\vec{r})$  a densidade do estado fundamental (não degenerado) para um sistema de  $N$  elétrons sujeitos a um potencial externo  $V_1(\vec{r})$  correspondente ao estado fundamental  $\Psi_1$ , caracterizado por um hamiltoniano  $\hat{H}_1$  e com uma energia  $E_1$ , temos

$$E_1 = \langle \Psi_1 | \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle. \quad (2.8)$$

Onde:

$$\langle \Psi_1 | \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle = \langle \Psi_1 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_1 \rangle + \langle \Psi_1 | \hat{V}_{ext1} | \Psi_1 \rangle \quad (2.9)$$

e

$$\hat{V}_{ext1} = \sum_{i=1}^N V_1(\vec{r}_i). \quad (2.10)$$

Lembrando que:

$$\langle \Psi_1 | \hat{V}_{ext1} | \Psi_1 \rangle = \sum_{i=1}^N \int d\vec{r}_1 \dots \int d\vec{r}_N \Psi_1(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) V_1(\vec{r}_i) \Psi_1^*(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) \quad (2.11)$$

e fazendo uso da propriedade da função delta de Dirac (veja o apêndice A), podemos reescrever

a expressão 2.11 da seguinte forma:

$$\langle \Psi_1 | \widehat{V}_{ext1} | \Psi_1 \rangle = \sum_{i=1}^N \int d\vec{r}_1 \dots \int d\vec{r}_n \Psi_1(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) \int d\vec{r} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) V_1(\vec{r}) \Psi_1^*(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) \quad (2.12)$$

ou

$$\langle \Psi_1 | \widehat{V}_{ext1} | \Psi_1 \rangle = \int d\vec{r} V_1(\vec{r}) \underbrace{\sum_{i=1}^N \int d\vec{r}_1 \dots \int d\vec{r}_{i-1} \int d\vec{r}_{i+1} \dots \int d\vec{r}_N \Psi_1^* \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \Psi_1}_{=\rho(\vec{r})}. \quad (2.13)$$

Assim podemos escrever:

$$\langle \Psi_1 | \widehat{V}_{ext1} | \Psi_1 \rangle = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) V_1(\vec{r}). \quad (2.14)$$

Logo:

$$E_1 = \int V_1(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \langle \Psi_1 | \widehat{T} + \widehat{V}_{ee} | \Psi_1 \rangle. \quad (2.15)$$

Supondo que existe um segundo potencial externo  $V_2(\vec{r})$ , necessariamente diferente de  $V_1(\vec{r}) + cte$ , que resulta numa hamiltoniana  $\widehat{H}_2$ , num estado  $\Psi_2$  que fornece a mesma  $\rho(\vec{r})$ . Temos

$$E_2 = \int V_2(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \langle \Psi_2 | \widehat{T} + \widehat{V}_{ee} | \Psi_2 \rangle. \quad (2.16)$$

Desde que  $\Psi$  é assumida ser não degenerada, o princípio variacional de Rayleigh-Ritz resulta

$$\begin{aligned} E_1 < \langle \Psi_2 | \widehat{H}_1 | \Psi_2 \rangle &= \int V_1(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \langle \Psi_2 | \widehat{T} + \widehat{V}_{ee} | \Psi_2 \rangle \\ &= E_2 + \int \{V_1(\vec{r}) - V_2(\vec{r})\} \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \end{aligned} \quad (2.17)$$

Da mesma forma

$$\begin{aligned} E_2 < \langle \Psi_1 | \widehat{H}_2 | \Psi_1 \rangle &= \int V_2(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \langle \Psi_1 | \widehat{T} + \widehat{V}_{ee} | \Psi_1 \rangle \\ &= E_1 + \int \{V_2(\vec{r}) - V_1(\vec{r})\} \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Somando-se as equações 2.17 e 2.18 chega-se a uma contradição, ou seja,

$$E_1 + E_2 < E_1 + E_2. \quad (2.19)$$

Desta forma, concluímos que não existe um segundo potencial diferente de  $V_1(\vec{r}) + cte$  que resulte na mesma  $\rho(\vec{r})$ . Resumindo, encontrando  $\rho(\vec{r})$  teremos as principais informações sobre o estado fundamental do sistema.

Do ponto de vista prático, um observável físico designado pelo operador  $\widehat{O}$  é determi-

nado da seguinte forma:

$$O = \langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = O[\rho(\vec{r})]. \quad (2.20)$$

Assim, este será um funcional único da densidade eletrônica.

Além disso,  $\rho(\vec{r})$  determina o número de elétrons,  $N$

$$N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.21)$$

Desde que  $\rho(\vec{r})$  determina simultaneamente  $N$  e  $V_{ext}(\vec{r})$ , ela descreve completamente o hamiltoniano, e todas as propriedades dele derivadas, mesmo na presença de perturbações externas como campos eletromagnéticos. Essa teoria pode ser estendida para o caso do estado fundamental ser degenerado e também é válida para o caso especial de elétrons não interagentes. Vamos agora, considerar o estado fundamental representado por uma densidade eletrônica  $\rho_o(\vec{r})$ . Pode-se resumir o primeiro teorema de Hohenberg-Kohn como:

$$\rho_o \rightarrow H \rightarrow \Psi_o \rightarrow E_o. \quad (2.22)$$

A energia total eletrônica do estado fundamental ( $E_o$  ou simplesmente  $E$ ), em termos de suas componentes, é dada por:

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})]. \quad (2.23)$$

É conveniente neste ponto separar esta expressão de energia em partes que dependem das especificidades do sistema e em partes que são universais, como já foi visto anteriormente. Assim:

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.24)$$

Definindo as partes independentes do sistema por uma nova quantidade, o funcional de Hohenberg-Kohn  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ , chega-se em:

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.25)$$

onde

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})], \quad (2.26)$$

$T[\rho(\vec{r})]$  é a energia cinética e  $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$  é o potencial de interação dos elétrons.

Até o presente momento, a densidade do estado fundamental é, em princípio, suficiente para obter todas as propriedades de interesse. Porém, é necessário estarmos seguros que uma certa densidade é realmente a densidade do estado fundamental que estamos procurando. Uma prescrição formal de como resolver este problema está contida no segundo teorema de Hohenberg-Kohn. Este teorema postula que  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ , o funcional que gera a energia do

estado fundamental do sistema, gere a menor energia se e somente se a densidade obtida é a verdadeira densidade do estado fundamental  $\rho_o(\vec{r})$ . Tal teorema fornece o método variacional de energia aplicado ao sistema.

O segundo teorema: *A qualquer densidade  $\tilde{\rho}(\vec{r}) \neq \rho_o(\vec{r})$  corresponde uma energia  $E[\tilde{\rho}(\vec{r})]$ , tal que  $E[\tilde{\rho}(\vec{r})] \geq E_o[\rho_o(\vec{r})]$ . Onde  $\rho_o(\vec{r})$  e  $E_o[\rho_o(\vec{r})]$  são a densidade eletrônica e a energia total do estado fundamental.*

Para provar este teorema, vamos considerar  $\tilde{\rho}(\vec{r})$  como uma densidade tentativa para o problema de interesse tendo potencial  $V_{ext}(\vec{r})$ , hamiltoniano  $H$  e função de onda tentativa normalizada para um dado número  $N$  de elétrons representados por  $\tilde{\Psi}$ . Assim:

$$E[\tilde{\rho}(\vec{r})] = \langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle = F_{HK}[\tilde{\rho}(\vec{r})] + \int \tilde{\rho}(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \geq \langle \Psi_o | \hat{H} | \Psi_o \rangle = E_o[\rho_o(\vec{r})]. \quad (2.27)$$

Isto significa que para qualquer densidade tentativa  $\tilde{\rho}(\vec{r})$ , que não for a densidade do estado fundamental  $\rho_o(\vec{r})$ , teremos que  $E_o[\rho_o(\vec{r})] < E[\tilde{\rho}(\vec{r})]$ , conforme afirma o segundo teorema de Hohenberg-Kohn. Dito de outra forma, o segundo teorema expressa que  $E[\tilde{\rho}(\vec{r})]$  é um funcional de  $\tilde{\rho}(\vec{r})$ , cujo valor mínimo é obtido através da densidade eletrônica do estado fundamental.

Como  $\rho_o(\vec{r})$  determina  $\Psi_o$  e  $\tilde{\rho}(\vec{r})$  determina  $\tilde{\Psi}$ , assumindo que tanto  $\rho_o(\vec{r})$  como todos os  $\tilde{\rho}(\vec{r})$  são determinados por algum potencial externo, de acordo com o teorema variacional, temos

$$E[\Psi_o] < E[\tilde{\Psi}] \quad (2.28)$$

$$\langle \Psi_o | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_o \rangle + \langle \Psi_o | \hat{V}_{ext} | \Psi_o \rangle < \langle \tilde{\Psi} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \tilde{\Psi} \rangle + \langle \tilde{\Psi} | \hat{V}_{ext} | \tilde{\Psi} \rangle \quad (2.29)$$

$$F[\rho_o(\vec{r})] + \langle \Psi_o | \hat{V}_{ext} | \Psi_o \rangle < F[\tilde{\rho}(\vec{r})] + \langle \tilde{\Psi} | \hat{V}_{ext} | \tilde{\Psi} \rangle \quad (2.30)$$

$$E[\rho_o(\vec{r})] < E[\tilde{\rho}(\vec{r})]. \quad (2.31)$$

Assim o segundo teorema é provado.

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn nos diz que os observáveis do sistema, dentre os quais um dos mais importantes é a energia total, são funcionais únicos da densidade eletrônica do estado fundamental do sistema em questão. No entanto, o teorema não fornece uma maneira prática de efetuar os cálculos da energia total. É preciso, portanto, encontrar uma forma que permita efetuar estes cálculos, esta implementação será feita através do método de Kohn-Sham, que trataremos na próxima subseção.

### 2.3.2 As equações de Kohn-Sham

As equações de Kohn-Sham foram desenvolvidas em 1965 e a partir delas é possível obter a densidade eletrônica do estado fundamental do sistema. Na aproximação de Kohn-Sham, a energia cinética  $T$  (primeiro termo da equação 2.23) é dividida em duas partes: uma delas representa a energia cinética de um gás de partículas não interagentes  $T_s$  e a outra descreve a parte de correlação na energia cinética  $T_c$ . O potencial elétron-elétron  $V_{ee}$  (segundo termo da

equação 2.23) por sua vez, também pode ser escrito como uma soma dos termos:  $V_H$ ,  $V_x$ , onde o primeiro termo descreve a interação coulombiana entre os elétrons, também chamado de potencial de Hartree e o segundo termo a interação de troca (*exchange*).

Com esta descrição, a energia eletrônica pode ser escrita como um funcional da densidade da seguinte forma,

$$E[\rho(\vec{r})] = \underbrace{T_s[\rho(\vec{r})] + T_c[\rho(\vec{r})]}_{T[\rho(\vec{r})]} + \underbrace{V_H[\rho(\vec{r})] + V_x[\rho(\vec{r})]}_{V_{ee}[\rho(\vec{r})]} + V_{ext}[\rho(\vec{r})], \quad (2.32)$$

onde podemos unir o segundo e o quarto termo da expressão 2.32 em um único termo, ou seja,  $V_{xc}[\rho(\vec{r})] = V_x[\rho(\vec{r})] + T_c[\rho(\vec{r})]$ , assim 2.32 pode ser reescrita como:

$$E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + V_{xc}[\rho(\vec{r})] + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}'. \quad (2.33)$$

O funcional acima está associado com um sistema de elétrons que não interagem entre si, onde  $T_s[\rho(\vec{r})]$  é a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes com densidade  $\rho(\vec{r})$  e  $V_{xc}[\rho(\vec{r})]$  é definido por Kohn e Sham como a energia de Troca e Correlação de um sistema de elétrons interagentes de densidade  $\rho(\vec{r})$ . Se a densidade de carga  $[\rho(\vec{r})]$  varia lentamente, pode-se reescrever  $V_{xc}$  como,

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \epsilon[\rho(\vec{r})], \quad (2.34)$$

onde  $\epsilon[\rho(\vec{r})]$  é a energia de troca e correlação por elétron de um gás de elétrons uniforme de densidade  $\rho(\vec{r})$ . A aproximação proposta por Kohn e Sham parte do pressuposto que a equação 2.34 consiste em uma representação adequada dos sistemas especificados (NAGY, 1998). Esta idéia foi originalmente proposta por Slater (SLATER, 1951): "... podemos aproximar o potencial de troca médio por aquela que teríamos em um gás de elétrons livres da mesma densidade ..." já que tantos cálculos envolvendo tanto a densidade de carga quanto o potencial de troca podem ser levados a cabo exatamente para o caso de um gás de elétrons livres (SLATER, 1951). O mérito de Kohn e Sham foi aproximar não só a energia de troca, mas também a energia de correlação pela energia de troca e correlação de um gás de elétrons livres. Todavia, veremos a seguir que esta aproximação não é adequada em alguns casos.

A condição de mínimo para o funcional de energia  $\delta E[\rho(\vec{r})] = 0$ , deve ser restrita, pois existe um vínculo, fazendo com que o número de elétrons do sistema seja constante. O vínculo no número de elétrons pode ser expresso da seguinte maneira:

$$\int d\vec{r} \rho(\vec{r}) - N = 0, \quad (2.35)$$

e este vínculo será incluído junto a equação para energia total através de um multiplicador de

Lagrange,  $\mu$ . O funcional a ser minimizado será:

$$E[\rho(\vec{r})] - \mu \left[ \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) - N \right], \quad (2.36)$$

neste caso o multiplicador de Lagrange é o potencial químico,  $\mu$ , do sistema. Vamos procurar o mínimo da equação 2.36 que consiste em fazer as derivadas funcionais em torno da densidade eletrônica e por fim igualar estas quantidades a zero da seguinte maneira:

$$\frac{\delta}{\delta \rho(\vec{r})} \left\{ E[\rho(\vec{r})] - \mu \left[ \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right] \right\}_{\rho(\vec{r})=\rho_o(\vec{r})} = 0. \quad (2.37)$$

Para facilitar a compreensão da derivação das equações de Kohn-Sham é conveniente iniciar com um caso mais simples, por exemplo, o caso de  $N$  elétrons não interagentes submetidos a um potencial externo  $V_{ext}(\vec{r})$ . Portanto a expressão 2.33 torna-se:

$$\begin{aligned} E[\rho(\vec{r})] &= T_s[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \\ E[\rho(\vec{r})] &= T_s[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}. \end{aligned} \quad (2.38)$$

Substituindo 2.38 em 2.37 e minimizando (veja o apêndice B) obtém-se:

$$\frac{\delta T_s[\rho_o(\vec{r})]}{\delta \rho_o(\vec{r})} + V_{ext}(\vec{r}) - \mu = 0. \quad (2.39)$$

Escrevendo  $T_s[\rho(\vec{r})] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \int \phi_i^* \nabla^2 \phi_i d\vec{r}$ , onde os  $\phi_i$  representam as funções de onda de um elétron e dada a densidade de carga do estado fundamental para um sistema não interagente,

$$\rho_o^s(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{ocup.} |\phi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.40)$$

a solução da equação 2.39, pode ser obtida resolvendo a equação de Schrödinger de uma única partícula,

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}). \quad (2.41)$$

A energia do estado fundamental é dada pela soma dos autovalores,

$$E[\rho_o(\vec{r})] = T_s[\rho_o(\vec{r})] + \int \rho_o(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} = \sum_{i=1}^N \epsilon_i. \quad (2.42)$$

Para o caso de elétrons interagentes mas que podem ser mapeados por um sistema auxiliar não interagente a minimização será efetuada substituindo a energia dada pela expressão 2.33

na equação 2.37. Temos,

$$\frac{\delta}{\delta\rho(\vec{r})} \left\{ T_s[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + V_{xc}[\rho(\vec{r})] + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_o} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' - \mu \left[ \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right] \right\} = 0. \quad (2.43)$$

O processo de minimização leva a expressão

$$\frac{\delta T_s[\rho_o(\vec{r})]}{\delta\rho_o(\vec{r})} + \frac{\delta V_{xc}[\rho_o(\vec{r})]}{\delta\rho_o(\vec{r})} + V_{ext}(\vec{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o} \int \frac{\rho_o(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' - \mu = 0. \quad (2.44)$$

As equações 2.39 e 2.44 são similares. A diferença entre elas é basicamente que na equação 2.39 existe um potencial externo  $V_{ext}(\vec{r})$ , enquanto que na equação 2.44, temos um potencial efetivo dado por

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta V_{xc}[\rho_o(\vec{r})]}{\delta\rho_o(\vec{r})} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o} \int \frac{\rho_o(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}', \quad (2.45)$$

onde por definição usamos,  $V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta V_{xc}[\rho_o(\vec{r})]}{\delta\rho_o(\vec{r})}$ . O potencial da equação 2.45 é conhecido como o potencial de Kohn-Sham.

Portanto, a equação 2.41 para um sistema de elétrons interagentes fica agora

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}), \quad (2.46)$$

onde

$$\rho_o(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{ocup.} |\phi_i(\vec{r})|^2. \quad (2.47)$$

As expressões 2.45, 2.46 e 2.47 são conhecidas como as equações de Kohn-Sham, as funções  $\phi_i(\vec{r})$  são os orbitais de Kohn-Sham e as energias  $\epsilon_i$  são os correspondentes autovalores de Kohn-Sham.

A equação 2.47 não pode ser resolvida sem o conhecimento prévio da função  $\phi_i(\vec{r})$ , pois para construir  $V_{eff}(\vec{r})$  é preciso conhecer  $\rho_o(\vec{r})$  que depende dos  $\phi_i(\vec{r})$ . Assim, trata-se de um problema de auto-consistência.

O procedimento “correto” (dentro da DFT) para a determinação da densidade do estado fundamental é:

- ▷ propõe-se um valor inicial  $\rho_i(\vec{r})$  para a densidade do estado fundamental  $\rho_o(\vec{r})$ ;
- ▷ constrói-se o potencial efetivo  $V_{eff}(\vec{r})$ ;
- ▷ resolve-se a equação 2.46 determinando as funções  $\phi_i(\vec{r})$ ;
- ▷ com as funções  $\phi_i(\vec{r})$  determina-se uma nova densidade  $\rho_N(\vec{r})$ ;
- ▷ compara-se a nova densidade com a densidade anterior (N-1), se  $\rho_N(\vec{r}) \approx \rho_{N-1}(\vec{r})$ ,

então  $\rho_N(\vec{r})$  é a densidade procurada, caso contrário, o ciclo recomeça utilizando uma nova  $\rho(\vec{r})$  para a densidade inicial e assim por diante até que a convergência seja alcançada.

Após a determinação autoconsistente de  $\rho_o(\vec{r})$ , a energia total do estado fundamental pode ser obtida em função dos autovalores  $\epsilon_i$ .

Para derivar a expressão para a energia do estado fundamental, escrevemos uma equação análoga à expressão 2.42, ou seja:

$$\sum_{i=1}^N \epsilon_i = T_s[\rho_o(\vec{r})] + \int \rho_o(\vec{r}) V_{eff}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.48)$$

Substituindo o valor de  $V_{eff}(\vec{r})$  dado em 2.45 na equação 2.33 para  $\rho(\vec{r}) = \rho_o(\vec{r})$ , temos

$$E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + \int \left[ V_{eff}(\vec{r}) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' - V_{xc}(\vec{r}) \right] \rho_o(\vec{r}) d\vec{r} \\ + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_o} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + V_{xc}[\rho_o(\vec{r})]. \quad (2.49)$$

Usando 2.48 na equação 2.49 chega-se a expressão para a energia eletrônica total do estado fundamental:

$$E[\rho_o(\vec{r})] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_o} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' - \int \rho_o(\vec{r}) V_{xc}(\vec{r}) d\vec{r} + V_{xc}[\rho_o(\vec{r})]. \quad (2.50)$$

A expressão 2.50 mostra que a energia eletrônica do estado fundamental não é simplesmente a soma dos autovalores de Kohn-Sham. Além disso, esses autovalores, assim como as respectivas autofunções, não apresentam um significado físico bem definido. Para obter os orbitais de Kohn-Sham (autofunções) e seus respectivos valores resolve-se a equação 2.46 que é uma equação de Schrödinger auxiliar de uma única partícula, cuja utilidade é determinar as autofunções que permitam o cálculo da densidade eletrônica real do sistema no seu estado fundamental.

A DFT é, em princípio, exata mas quando aplicada para sistemas reais, certas aproximações devem ser usadas para o potencial de troca-correlação o qual não tem uma forma universal, sendo que as duas mais conhecidas são a aproximação da densidade local, também chamada de LDA (*Local Density Approximation*) e a aproximação do gradiente generalizado, GGA (*Gradient Generalized Approximation*), que estão brevemente discutida na próxima subseção.

### 2.3.3 Aproximações para o termo de troca-correlação

Em princípio, a DFT deveria incluir explicitamente a correlação na determinação da energia total. Todavia, na prática as energias de troca e correlação são tratadas conjuntamente, de acordo com a aproximação da densidade local proposta por Kohn e Sham. Esta aproxima-

ção tem se mostrado bem sucedida, particularmente para a determinação de energia de ligação entre moléculas, efeitos magnéticos, energia de coesão e propriedades eletrônicas de superfície de metais e semicondutores. Na aproximação da densidade local, assume-se que a densidade eletrônica é aproximadamente uniforme na escala das interações de troca e correlação. Todavia, este presuposto não é bem satisfeito em sistemas caracterizados por densidades de carga eletrônica altamente localizada ou não homogêneos. Em tais casos, a aplicação da LDA não descreve adequadamente as propriedades do sistema. Dentre os problemas relatados observa-se:

▷ Enquanto a energia de superfície de metais é sistematicamente subestimada quando comparada ao valor experimental (LANGRETH e PERDEW, 1975), a energia para os átomos é superestimada (TONG e SHAM, 1966).

▷ Para átomos (TONG e SHAM, 1966), a magnitude da energia de troca é sistematicamente subestimada entre 10-15%, enquanto que a energia de correlação é superestimada em até 100-200%.

▷ Íons experimentalmente estáveis como  $H^-$ ,  $O^-$  e  $F^-$ , são instáveis quando obtidos via LDA (SHORE, ROSE e ZAREMBA, 1977; SCHWARZ, 1978).

Em vista destes problemas, um grande número de aproximações para a energia de troca e correlação foram desenvolvidas (WIGNER, 1934; HEDIN e LUNDQVIST, 1971). Uma das aproximações mais utilizadas nos dias de hoje é aquela proposta por Ceperley e Alder (CEPERLEY e ALDER, 1980), cuja parametrização foi feita por Perdew e Zunger (PERDEW e ZUNGER, 1981). Nesta aproximação, para o gás de elétrons homogêneos não polarizados, temos em unidades atômicas

$$V_{xc} = E_x + E_c \quad (2.51)$$

com

$$E_x = -\frac{0,4582}{r_s} \quad (2.52)$$

e

$$E_c = \begin{cases} -0,1433\sqrt{r_s} + 0,3334r_s & \text{para } r_s \geq 1; \\ -0,048 + 0,0311\ln(r_s) - 0,0116r_s + 0,002r_s\ln(r_s) & \text{para } r_s < 1. \end{cases} \quad (2.53)$$

onde

$$\rho^{-1} = \frac{4\pi}{3}r_s^3 \quad (2.54)$$

Sendo  $r_s$  o raio de Wigner-Seitz. Todavia a busca por novos funcionais (aproximações) para a energia de troca e correlação continuou a ser um assunto de grande interesse.

O desenvolvimento da Física e da Química, em especial da Ciência dos Materiais, trouxe consigo a possibilidade do estudo de novas estruturas e compostos, muito mais complexos do que os anteriormente investigados. Enquanto a energia de troca e correlação corresponde geralmente a uma pequena parcela da energia total de um átomo, molécula ou sólido (menos o

trabalho necessário para quebrar o sistema em elétrons e núcleos), sua contribuição é muito importante tanto na determinação da energia das ligações químicas quanto da energia de atomização (trabalho necessário para quebrar o sistema em átomos neutros). Assim aproximações mais precisas tornaram-se imperativas para que a DFT pudesse se adequar melhor as necessidades dos novos sistemas estudados. Dentro deste quadro, uma das tentativas foi a incorporação de efeitos devido a não homogeneidade no funcional da energia, o que caracteriza a base da aproximação do gradiente generalizado. Apesar de sua simplicidade, a GGA provou ser mais adequada do que a LDA em alguns casos, como na determinação da energia de ligação de moléculas e sólidos, energias de barreiras de ativação e estruturas magnéticas. Todavia, apesar de bons resultados obtidos, algumas vezes a aproximação do gradiente generalizado apresenta flutuações quando comparada aos resultados LDA. Em especial o valor do módulo de compressibilidade encontra-se sistematicamente subestimado (DAL CORSO, 1996; FILIPPI, SINGH e UMRIGAR, 1994).

As diversas formas da GGA são variantes de uma mesma expressão dependente da densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  e de seu gradiente. Nesta aproximação, a energia de troca e correlação é escrita como

$$V_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int d^3\vec{r} f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})], \quad (2.55)$$

onde  $f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$  é uma função analítica parametrizada (PERDEW, BURKE e WANG, 1996). As diferenças básicas dos diversos esquemas está na forma de parametrização da função. Enquanto os primeiros esquemas, como o proposto por Becker e Perdew (BECKE, 1988; PERDEW, 1985) são mais eurísticos, os esquemas mais atuais como o proposto por Perdew e Wang (WANG e PERDEW, 1991). O esquema proposto por PERDEW, BURKE e ERNZERHOF (1996) é basicamente semelhante ao proposto por Perdew e Becke, sendo apenas mais conciso do ponto de vista formal, levando a resultados semelhantes com um menor esforço computacional.

Dentre as formas de parametrização existentes, utilizamos aquela elaborada por Perdew e Wang, também chamada de PW91. Na aproximação PW91 a energia de troca e correlação  $E_{XC}$  é obtida pela combinação de gradientes na expansão do termo de troca e correlação de um gás de elétrons uniforme, com as energias de troca e correlação escritas separadamente.

$$V_{xc} = E_x + E_c. \quad (2.56)$$

O termo de troca é independente da polarização de spin  $\xi$  e definido por,

$$E_x[\rho] = \int \epsilon_x^{unif}[\rho(\vec{r})] F_x(s) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.57)$$

com

$$\epsilon_x^{unif}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3k_F}{4\pi}; s = \frac{|\vec{\nabla}\rho(\vec{r})|}{2k_F\rho(\vec{r})}; k_F = (3\pi^2\rho(\vec{r}))^{1/3}$$

Já o termo de correlação é dependente da polarização de spin  $\xi$  e tem a seguinte forma,

$$E_c[\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})] = \int [\epsilon_C^{unif}(r_s, \xi) + H(r_s, \xi, t)] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.58)$$

com

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho(\vec{r})}\right)^{1/3}; t = \frac{|\vec{\nabla}\rho(\vec{r})|}{2k_s\rho(\vec{r})}; k_s = \left(\frac{4k_F}{\pi}\right)^{1/2}; \xi = \frac{\rho \uparrow(\vec{r}) - \rho \downarrow(\vec{r})}{\rho(\vec{r})}.$$

As funções  $F_x(s)$  e  $H(r_s, \xi, t)$  estão descritas com mais detalhes no apêndice C.

## 2.4 Integração na zona de Brillouin e o método de Monkhorst-Pack

Quando se resolve o cálculo da densidade eletrônica a partir das autofunções, teríamos que conhecer as funções para os estados ocupados do sistema em todos pontos  $k$  contidos na primeira zona de Brillouin. No caso de um sólido, a soma sobre todos os estados ocupados contidos na primeira zona de Brillouin pode ser substituída por uma integral sobre os pontos  $k$  da primeira zona de Brillouin, já que a densidade de pontos  $k$  permitidos é extremamente alta. No entanto, esse procedimento seria inviável, porque para cada ponto  $k$  temos um hamiltoniano, que é uma matriz diferente e precisa ser diagonalizada para o cálculo dos autovalores e da densidade.

O procedimento de Monkhorst-Pack (MONKHORST e PACK, 1976) consiste em aproximar esta integral por uma soma em um número relativamente pequeno de pontos  $k$  (pontos especiais) na zona de Brillouin. O número de pontos pode ser variado dependendo da necessidade, sendo normalmente escolhido para atender a critérios de convergência pré-determinados. As autofunções resultantes são combinadas em uma soma ponderada para obter a densidade eletrônica, sendo que o peso de cada ponto  $k$  na soma é proporcional ao número de pontos equivalentes a ele pelas operações do grupo de simetria local do cristal.

O processo para gerar os pontos  $k$  procede da seguinte maneira:

▷ Gera-se uma rede de pontos igualmente espaçados na zona de Brillouin. Por exemplo, no caso de um cristal de rede cúbica simples, podemos usar uma rede de  $6 \times 6 \times 6$  pontos igualmente espaçados, totalizando 216 pontos.

▷ Aplica-se as operações do grupo de simetria do cristal para determinar os conjuntos de pontos equivalentes por simetria na zona de Brillouin. Como exemplo, a figura 2.2 mostra uma zona de Brillouin com duas dimensões, quadrada, com os pontos equivalentes por simetria marcados.

▷ Escolhe-se os pontos não equivalentes (um ponto de cada conjunto de pontos equivalentes por simetria). Na figura 2.2 há três desses pontos.

▷ Os pesos são definidos como o número de pontos do conjunto de pontos equivalentes dividido pelo número total de pontos da rede. Na figura 2.2 os pesos seriam 0,25 para os

triângulos vazios, 0,25 para os triângulos preenchidos e 0,5 para os quadrados.

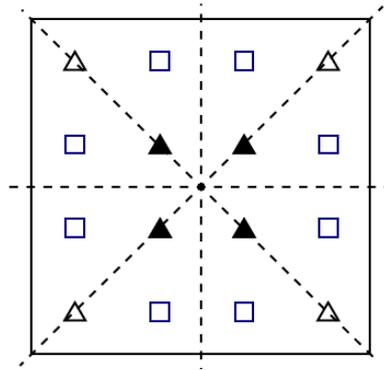


Figura 2.2: Zona de Brillouin em duas dimensões, quadrada, com uma rede 4x4 pontos. As operações de simetria são rotações de 90 graus e espelhamento nas linhas tracejadas. Quadrados, triângulos vazios e triângulos preenchidos representam conjuntos de pontos quivalentes por simetria.

O método de Monkhorst-Pack é muito adequado para isolantes e semicondutores, pois neste caso há apenas bandas completamente ocupadas ou completamente vazias, e as funções a serem integradas são contínuas em  $k$ . No caso de metais, a existência de bandas parcialmente ocupadas faz com que a integral tenha uma descontinuidade na superfície de Fermi, que separa os estados ocupados dos vazios. Devido a esta descontinuidade, a convergência torna-se lenta, mas pode ser acelerada com o alongamento das ocupações; ao invés de se utilizar apenas ocupações 0 e 1 (estados ocupados e desocupados, respectivamente), utilizam-se ocupações fracionárias na proximidade da energia de Fermi, seguindo uma curva gaussiana ou a distribuição de Fermi-Dirac. Na prática usa-se uma pequena temperatura eletrônica (cerca de 20 meV) que irá facilitar a distribuição nas ocupações e isto vai reduzir o número de pontos  $k$  necessários para uma boa descrição da média de funções periódicas que são reduzidas a primeira zona de Brillouin.

Com todas as aproximações utilizadas até o momento, o problema ainda apresenta difícil solução. No próximo capítulo será apresentado a aproximação de pseudopotencial.

---

---

# CAPÍTULO 3

---

## METODOLOGIA

Até o momento, foi descrito como um problema de muitos corpos pode ser abordado utilizando a DFT juntamente com a aproximação de Born-Oppenheimer.

No caso específico deste trabalho, o desafio é encontrar as soluções para as equações de Kohn-Sham, dentro do formalismo da DFT, para um conjunto de condições iniciais. Mesmo que a DFT seja, por si própria, um desenvolvimento da equação de Schrödinger, sua solução não é simples e não pode ser obtida algebricamente, e, mais uma vez, uma série de aproximações se fazem necessárias.

Neste capítulo é apresentada a metodologia utilizada no programa VASP (*Vienna Ab-Initio Simulation Package*), que foi utilizado para a realização dos cálculos de estrutura eletrônica dos sistemas investigados cujos resultados estão contidos no capítulo 4 deste trabalho.

### 3.1 Base de ondas planas

Ao resolver-se as equações de Kohn-Sham, usualmente expande-se as autofunções em um conjunto de funções de base e trabalha-se com seus coeficientes. Para cálculos em sólidos, a base de ondas planas (função da forma  $e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$ ) é bastante empregada. A razão disto será exposta a seguir.

Suponha um sistema periódico, por exemplo um sólido cristalino, no qual se define uma célula unitária que se repete periodicamente no espaço. De acordo com o teorema de Bloch, as funções de onda que são autoestados do hamiltoniano deste sistema têm a forma,

$$\phi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}), \quad (3.1)$$

a função  $u_{n\vec{k}}$  possui a periodicidade translacional da rede. Os vetores  $\vec{k}$  pertencem ao es-

paço recíproco e definem pontos na Zona de Brillouin. Expandindo  $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$  em ondas planas (subentende-se abaixo que os coeficientes  $c_{n\vec{G}}$  dependem de  $\vec{k}$ , ou seja,  $c_{n\vec{G}}(\vec{k}) = c_{n\vec{G}}$ ), obtemos

$$u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{n\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (3.2)$$

onde os vetores  $\vec{G}$  são os vetores de translação da rede recíproca do cristal. As ondas planas escritas em função dos vetores  $\vec{G}$  formam uma base completa. Além disso, elas são os termos da série de Fourier para funções que têm a periodicidade da rede cristalina.

Expandindo o potencial externo igualmente em ondas planas, no caso o potencial de Kohn-Sham, os três termos do potencial podem ser expandidos juntos, assim

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho_0(\vec{r}') d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}. \quad (3.3)$$

Substituindo as funções  $\phi_{n\vec{k}}$  e os potenciais, dados, respectivamente, pelas equações 3.1 e 3.3, na equação de Kohn-Sham, obtemos

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_{\vec{G}'} V_{\vec{G}'} e^{i\vec{G}'\cdot\vec{r}} \right] e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \sum_{\vec{G}} c_{n\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} = \epsilon_n e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \sum_{\vec{G}} c_{n\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}. \quad (3.4)$$

Rearranjando os termos temos,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \left[ \sum_{\vec{G}} c_{n\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}} \right] + \sum_{\vec{G}'} \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}'} c_{n\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{G}')\cdot\vec{r}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = \epsilon_n e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \sum_{\vec{G}} c_{n\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}, \quad (3.5)$$

operando com o laplaciano e eliminando o fator  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ , temos

$$\sum_{\vec{G}} \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 c_{n\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} + \sum_{\vec{G}'} \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}'} c_{n\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{G}')\cdot\vec{r}} = \epsilon_n \sum_{\vec{G}} c_{n\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (3.6)$$

agora fazendo a substituição  $\vec{G} + \vec{G}' = \vec{G}''$ , pois se  $\vec{G}$  e  $\vec{G}'$  são vetores da rede recíproca a soma também será, assim temos

$$\sum_{\vec{G}} \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 c_{n\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} + \sum_{\vec{G}} \sum_{\vec{G}''} V_{\vec{G}''-\vec{G}} c_{n\vec{G}} e^{i\vec{G}''\cdot\vec{r}} = \epsilon_n \sum_{\vec{G}} c_{n\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}. \quad (3.7)$$

Trocando os índices da soma,

$$\sum_{\vec{G}} \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 c_{n\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} + \sum_{\vec{G}'} \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}-\vec{G}'} c_{n\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} = \epsilon_n \sum_{\vec{G}} c_{n\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (3.8)$$

e usando a ortogonalidade das ondas planas, que obriga que os coeficientes de  $e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$  para cada valor de  $\vec{G}$  sejam iguais, podemos reescrever a expressão 3.8 como

$$\frac{\hbar^2}{2m}|\vec{k} + \vec{G}|^2 c_{n\vec{G}} + \sum_{\vec{G}'} V_{\vec{G}-\vec{G}'} c_{n\vec{G}'} = \epsilon_n c_{n\vec{G}}. \quad (3.9)$$

A equação (3.9) pode ser colocada na forma matricial

$$\sum_{\vec{G}'} H_{\vec{G}\vec{G}'} c_{n\vec{G}'} = \epsilon_n c_{n\vec{G}} \quad (3.10)$$

onde os elementos da matriz  $H_{\vec{G}\vec{G}'}$  são dados por

$$H_{\vec{G}\vec{G}'} = V_{\vec{G}-\vec{G}'} + \frac{\hbar^2}{2m}|\vec{k} + \vec{G}|^2 \delta_{\vec{G}\vec{G}'}. \quad (3.11)$$

A equação (3.10) é uma equação de autovalores na forma  $HC = EC$ , sendo H a matriz que deve ser diagonalizada para se obter os autovalores  $\epsilon_n$  do sistema e os coeficientes  $c_{n\vec{G}}$  que determinam as funções de onda. Com o uso do método autoconsistente, esta diagonalização é repetida várias vezes, atualizando-se o potencial em cada interação, até que a convergência seja atingida.

A base de ondas planas é infinita, assim como o número de vetores  $\vec{G}$  da rede recíproca. Entretanto para realizar cálculos práticos, é necessário truncar a base para que a dimensão da matriz H seja finita e esta possa ser diagonalizada. O procedimento usual para este truncamento é escolher uma energia máxima, chamada energia de corte ( $E_{cutoff}$ ) e incluir na base apenas as ondas planas que correspondam a energias menores que esse valor. A energia associada a uma onda plana com vetor de onda  $\vec{G}$  é  $E = \frac{\hbar^2|\vec{G}|^2}{2m}$ . A energia de corte define um valor máximo para o módulo do vetor de onda

$$|\vec{G}_{max}|^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E_{cutoff}. \quad (3.12)$$

Esta energia de corte é fornecida nos arquivos de entrada dos programas que usam como base ondas planas. As ondas planas incluídas na base têm vetores de onda contidos em uma esfera de raio  $|\vec{G}_{max}|$  no espaço recíproco; portanto, o número de ondas planas incluídas é proporcional a  $|\vec{G}_{max}|^3$  que é proporcional a  $(E_{cutoff})^{3/2}$ . A escolha da energia de corte determina o tamanho da matriz que precisa ser diagonalizada e, portanto, o custo computacional do cálculo. É interessante notar que ao expandir o potencial  $V_{eff}$ , é necessário usar um número maior de ondas planas do que para descrever as autofunções. Isto porque na expressão (3.11) aparece o coeficiente  $V_{\vec{G}-\vec{G}'}$  do potencial, e o vetor  $\vec{G} - \vec{G}'$  pode ter até o dobro do módulo do vetor  $\vec{G}$ , que aparece nos coeficientes das autofunções, na expressão (3.2). Duplicar o módulo do vetor equivale a quadruplicar a energia de corte, e portanto multiplicar por oito o número de ondas planas na expansão.

As aproximações feitas até aqui, já simplificam significativamente a solução do nosso

problema, que é resolver a equação de Schrödinger para um sistema de núcleos e elétrons interagentes. Mesmo assim, resolver a equação de Kohn-Sham para todos os elétrons do sistema, exigiria um tempo computacional muito grande. Novamente, baseado em considerações físicas, podemos nos valer de uma aproximação para contornar esta dificuldade.

## 3.2 Tratamento da interação entre elétrons e núcleos

A base de ondas planas não é muito adequada para descrever funções de onda atômica que oscilam rapidamente. Como sabemos da mecânica quântica, as funções radiais têm números diferentes de nós (cruzamento do eixo radial) dependendo de seus números quânticos  $n$  e  $l$ . Isso está ilustrado na figura 3.1, que mostra funções atômicas radiais dos tipos 3s, 3p e 3d, sendo que as duas primeiras têm nós e portanto oscilam próximo ao núcleo. Essas funções com oscilações rápidas, ao serem expandidas em ondas planas, necessitam de ondas com pequeno comprimento de onda (grande valor de  $\vec{G}$ ) para que sejam representadas corretamente. Assim teríamos que aumentar muito a energia de corte, para incluir ondas planas com grande valor de  $\vec{G}$ , para descrever corretamente o sistema. Esta conclusão é especialmente válida para funções de onda de elétrons de camadas internas, cujas oscilações são muito mais rápidas por estarem concentradas muito próximo ao núcleo. O uso de pseudopotenciais pode resolver este problema.

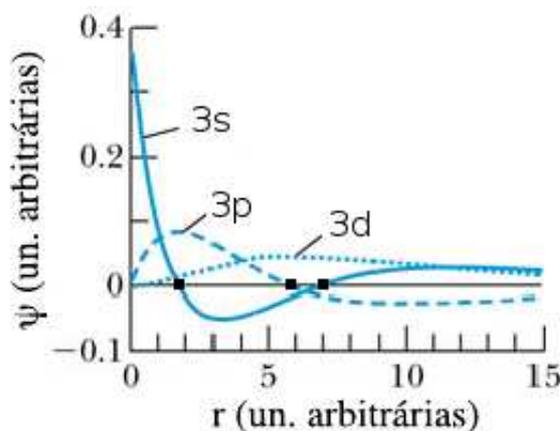


Figura 3.1: Funções radiais 3s, 3p e 3d para átomos hidrogênicos (sem normalização). As funções têm 2, 1 e 0 nós, respectivamente, indicados pelos pontos pretos.

### 3.2.1 Divisão do átomo

A interação entre os elétrons e núcleos é definida pelo potencial de Coulomb e depende do arranjo nuclear. Como já mencionamos, a configuração dos núcleos é mantida fixa, definindo o ambiente no qual os elétrons se rearranjam conforme seus estados eletrônicos.

Para melhor entender esta interação vamos partir do ambiente atômico (átomo isolado). Neste ambiente o potencial sentido pelos elétrons se deve a um único núcleo de carga  $Z$  cuja solução fornece os estados eletrônicos. Quando o átomo é transferido para outros ambientes, como moléculas, superfícies ou cristais, estes estados são perturbados na formação das ligações químicas.

Os elétrons cujos estados atômicos sofrem muita influência quando transferidos do ambiente atômico para outro, por participarem efetivamente das ligações, são denominados elétrons de valência. Por outro lado, os elétrons mais fortemente ligados ao núcleo, que praticamente não participam das ligações químicas e, portanto, praticamente não tem seus estados atômicos perturbados, são denominados elétrons do caroço.

Pelo fato dos estados de caroço não serem significativamente perturbados pelo rearranjo eletrônico da valência nos diferentes ambientes, podem, de maneira aproximada, ser mantidos congelados. Nesta aproximação, o átomo, composto por todos os elétrons e o núcleo, pode ser substituído por um pseudoátomo, composto pelos elétrons da valência e um caroço iônico. O caroço iônico inclui o núcleo e os elétrons do caroço mantidos nos seus estados atômicos. Como as propriedades dos materiais são fortemente relacionadas com as ligações químicas é esperado que o congelamento dos estados do caroço pouco ou nada interfiram nas propriedades obtidas usando essa aproximação.

Para a valência, o caroço iônico equivale a um núcleo com uma carga efetiva reduzida  $Z_v = Z - Z_{ef}$ , sendo  $Z_{ef}$  a carga efetiva dos elétrons do caroço. Sendo assim, os elétrons de valência ficam sujeitos a um potencial efetivo que resulta do potencial atrativo do núcleo e do potencial repulsivo dos elétrons do caroço. Este potencial resultante é denominado pseudopotencial.

O pseudopotencial simplifica o cálculo de estrutura eletrônica, reduzindo significativamente o número de elétrons que são tratados explicitamente pela eliminação dos estados de caroço, substituindo um problema que envolve todos os elétrons por outro que envolve apenas os elétrons de valência, como representado na figura 3.2.

O átomo de índio, por exemplo, possui 49 elétrons, distribuídos nos estados  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^1$  onde os estados  $4d^{10} 5s^2 5p^1$  são os mais perturbados e correspondem efetivamente à valência. Dessa forma, um sistema composto de  $N$  átomos de índio e, portanto,  $M = 49N$  elétrons, é substituído por um problema que envolve apenas  $M = 13N$  elétrons, reduzindo cerca de 4 vezes o número de elétrons a serem tratados explicitamente, reduzindo em muito o tempo computacional.

### 3.2.2 Teoria do pseudopotencial

A origem da Teoria do Pseudopotencial está fortemente relacionada com a escolha da descrição da função de onda eletrônica  $\psi(\vec{r})$  em uma base de ondas planas. Como mencionado anteriormente, usar expansão em ondas planas para descrever a região próxima ao núcleo não é uma boa escolha. Para contornar este problema, HERRING (1940) propôs que as funções de

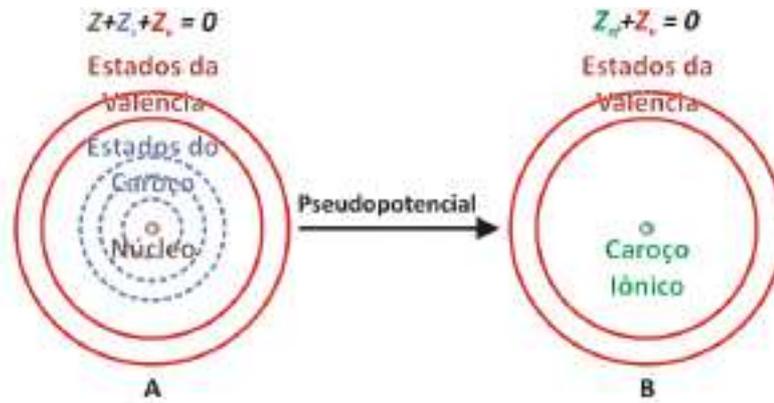


Figura 3.2: Representação das subdivisões do átomo em núcleo (marron), estados de caroço (azul) e estados de valência (vermelho) e a correspondente simplificação realizada pelo método do pseudopotencial. A região do núcleo mais os elétrons do caroço é substituído por um caroço iônico com carga efetiva equivalente  $Z_{ef}$  (verde). As cargas do núcleo, do caroço e da valência são representadas respectivamente por  $Z$ ,  $Z_c$  e  $Z_v$ .

onda de valência  $\psi_v$  fossem escritas como uma combinação linear de uma função suave e sem nós  $\varphi_v$ , expandida em ondas planas, com estados ligados ao caroço  $\psi_c$ ,

$$|\psi_v\rangle = |\varphi_v\rangle + \sum_c b_{cv} |\psi_c\rangle. \quad (3.13)$$

Os estados ligados do caroço são ortogonais entre si,  $\langle\psi_c | \psi_{c'}\rangle = \delta_{c,c'}$  e os coeficientes  $b_{cv}$  são determinados por construção, forçando a ortogonalidade entre  $\psi_v$  e  $\psi_c$ ,  $\langle\psi_v | \psi_c\rangle = 0$  temos  $b_{cv} = -\langle\psi_v | \psi_c\rangle$ . Dessa forma a região sinuosa e com muitas oscilações é tratada com funções de caroço enquanto a parte que é representada por ondas planas é suave, necessitando de um número reduzido de ondas planas para ser descrito. Esta sugestão, conhecida como ondas planas ortogonalizadas (OPW - *Orthogonalized Plane Wave*), foi a origem do método de pseudopotencial.

Inspirado no método OPW, PHILLIPS e KLEINMAN (1959) estudaram as propriedades de cancelamento entre o potencial do núcleo e o potencial dos elétrons do caroço e demonstraram que a parte suave da função de valência  $\varphi_v$  satisfaz a equação de Schrödinger modificada

$$\left[ \hat{H} + \sum_c (\epsilon_v - \epsilon_c) |\psi_c\rangle\langle\psi_c| \right] |\varphi_v\rangle = \epsilon_v |\varphi_v\rangle, \quad (3.14)$$

onde  $\epsilon_v$  e  $\epsilon_c$  são, respectivamente, os autovalores dos estados de valência e do caroço para o Hamiltoniano atômico  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ ,

$$\hat{H} |\psi_v\rangle = \epsilon_v |\psi_v\rangle; \hat{H} |\psi_c\rangle = \epsilon_c |\psi_c\rangle. \quad (3.15)$$

Isso demonstra que podemos escrever uma pseudo-hamiltoniana que fornece os mesmos

autovalores para a valência da hamiltoniana original. Entretanto, utilizando a pseudofunção de valência  $\varphi_v$  que é suave e sem nós,

$$\widehat{H}^{ps} = \widehat{H} + \sum_c (\epsilon_v - \epsilon_c) |\psi_c\rangle\langle\psi_c|. \quad (3.16)$$

Como os autovalores  $\epsilon_c$  são sempre menores que os autovalores  $\epsilon_v$ , o segundo termo do lado direito é equivalente a um potencial repulsivo  $\widehat{V}_R$ ,

$$\widehat{V}_R = \sum_c (\epsilon_v - \epsilon_c) |\psi_c\rangle\langle\psi_c|. \quad (3.17)$$

Desta forma a pseudo-hamiltoniana pode ser escrita como,  $\widehat{H}^{ps} = \widehat{T} + \widehat{V} + \widehat{V}_R$  onde o potencial resultante,

$$\widehat{V}^{ps} = \widehat{V} + \widehat{V}_R \quad (3.18)$$

representa um potencial atrativo mais suave, consequência do cancelamento de parte do termo atrativo  $\widehat{V}$  pelo termo repulsivo  $\widehat{V}_R$ . Este potencial resultante  $\widehat{V}^{ps}$  é denominado pseudopotencial. COHEN e HEINE (1970) mostraram que dentro da região do caroço o cancelamento entre  $\widehat{V}$  e  $\widehat{V}_R$  é quase completo, o que levou a total exclusão dos estados do caroço no tratamento do sistema, sendo realizado de forma explícita apenas com os estados de valência.

### 3.2.3 Pseudopotenciais de primeiros princípios

Os pseudopotenciais de primeiros princípios são gerados a partir de cálculos atômicos envolvendo todos os elétrons. Estes cálculos utilizam a teoria do funcional da densidade, resolvendo a equação radial de Kohn-Sham,

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + \widehat{V}_{eff}[\rho(r)] \right\} r R_l^{te}(r) = \epsilon_l r R_l^{te}(r), \quad (3.19)$$

onde a função de onda atômica de todos os elétrons  $\Phi_{lm}^{te}(r, \theta, \phi)$  está separada nas componentes radial  $R_l^{te}(r)$  e esférica  $Y_{lm}(\theta, \phi)$ ,

$$\Phi_{lm}^{te}(r, \theta, \phi) = R_l^{te}(r) Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (3.20)$$

O potencial  $V_{eff}(\rho)$  é o potencial de Kohn-Sham, sendo que o potencial externo é devido ao núcleo de número atômico  $Z$ , portanto,

$$\widehat{V}_{eff} = -\frac{Z}{r} \widehat{I} + \widehat{V}_H + \widehat{V}_{xc}, \quad (3.21)$$

onde  $\widehat{I}$  é o operador identidade. A partir dos resultados dos autovalores e autofunções obtidos para todos os elétrons são construídas as pseudofunções  $R_l^{ps}(r)$ . O pseudopotencial atômico é

obtido a partir da inversão da equação radial de Kohn-Sham, equação (3.19)

$$V_l^{ps-atom}(r) = \epsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{ps}(r)} \frac{\partial^2}{\partial r^2} [rR_l^{ps}(r)]. \quad (3.22)$$

Para evitar a singularidade do pseudopotencial impõe-se, que as pseudofunções não apresentem nós e se comportem com  $r^l$  quando se aproxima da origem, isto vai garantir a continuidade dos pseudopotenciais, que possuem derivadas contínuas até segunda ordem.

Na figura 3.3 temos a comparação entre a função de onda de todos os elétrons sujeita ao potencial coulombiano e a correspondente pseudofunção sujeita ao pseudopotencial. A partir do raio de corte  $r_c$  a função de onda e o potencial de todos os elétrons coincidem, respectivamente, com a pseudofunção e o pseudopotencial.

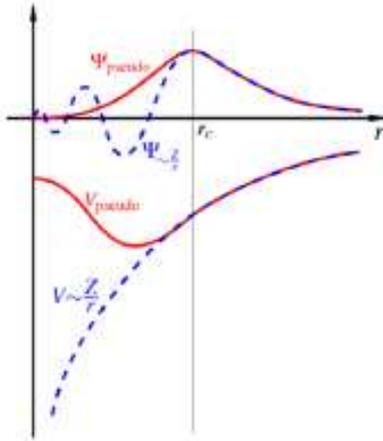


Figura 3.3: Comparação entre a função de onda de todos os elétrons sujeita ao potencial coulombiano (tracejado azul) e a pseudofunção sujeita ao correspondente pseudopotencial (linha vermelha).

Finalmente, para se produzir o pseudopotencial que represente apenas a região do caroço, possibilitando a sua transferência para diferentes ambientes atômicos, é necessário retirar do pseudopotencial atômico as interações de Hartree e de troca e correlação dos elétrons de valência

$$V_l^{ps}(r) = V_l^{ps-atom}(r) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho_v(r')}{r-r'} d\vec{r}' - V_{xc}[\rho_v], \quad (3.23)$$

onde  $\rho_v$  corresponde a densidade apenas dos elétrons de valência.

### 3.2.4 Pseudopotencial separável

O pseudopotencial não é local por construção, agindo de forma diferente para cada momento angular, e pode ser escrito como,

$$\hat{V}^{ps} = \sum_l \sum_{m=-l}^l |lm\rangle V_l^{ps}(r) \langle lm|, \quad (3.24)$$

onde  $\langle r | lm \rangle = Y_{lm}(\theta, \phi)$  são os harmônicos esféricos e  $V_l^{ps}(r)$  são os pseudopotenciais para cada componente  $l$ , obtidos pela equação 3.23. Entretanto, como os termos  $V_l^{ps}(r)$  convergem rapidamente com o crescimento de  $l$ , o caroço é percebido da mesma maneira por todas as componentes  $l > l_{max}$ , e o pseudopotencial pode ser reescrito separando a parte local da parte não local.

$$\begin{aligned} \widehat{V}^{ps} &= \sum_l \sum_{m=-l}^l |lm\rangle V_{loc}^{ps}(r) \langle lm| + \sum_l^{l_{max}} \sum_{m=-l}^l |lm\rangle V_l^{ps}(r) - V_{loc}^{ps}(r) \langle lm| \\ &= V_{loc}^{ps}(r) \widehat{I} + \sum_l^{l_{max}} \sum_{m=-l}^l |lm\rangle \Delta V_l^{ps}(r) \langle lm|, \end{aligned} \quad (3.25)$$

onde  $\widehat{I}$  é a matriz identidade e o último termo representa a parte não local do pseudopotencial

$$\Delta \widehat{V}_l^{ps} = \sum_{m=-l}^l |lm\rangle \Delta V_l^{ps}(r) \langle lm|. \quad (3.26)$$

Conforme proposto por KLEYNMAN e BYLANDER (1982), a parte não local do pseudopotencial pode ser escrita de maneira geral como,

$$\Delta \widehat{V}_l^{ps} = \sum_{m=-l}^l \frac{|\chi^{lm}\rangle \langle \chi^{lm}|}{\langle \chi^{lm} | \Phi_{lm}^{ps} \rangle} \quad (3.27)$$

que pode ser entendido como um operador de projeção, onde as funções projetoras, dependentes da escolha do potencial local, são dadas por,

$$|\chi^{lm}\rangle = \Delta \widehat{V}_l^{ps} | \Phi_{lm}^{ps} \rangle = (\epsilon_l - \widehat{T} - V_{loc}^{ps} \widehat{I}) | \Phi_{lm}^{ps} \rangle, \quad (3.28)$$

onde a pseudofunção de onda é autoestado da pseudo-Hamiltoniana com autovalores  $\epsilon_l$

$$(\widehat{T} + \widehat{V}^{ps}) | \Phi_{lm}^{ps} \rangle = (\widehat{T} + \widehat{V}_{loc}^{ps} + \Delta \widehat{V}_l^{ps}) | \Phi_{lm}^{ps} \rangle = \epsilon_l | \Phi_{lm}^{ps} \rangle, \quad (3.29)$$

com  $\widehat{V}_{loc}^{ps} = V_{loc}^{ps} \widehat{I}$ .

A separação entre as componentes local e não local do pseudopotencial tem como objetivo reduzir o custo computacional, visto que a parte não local é a operação mais custosa entre os diferentes termos da Hamiltoniana.

### 3.2.5 Pseudopotencial de norma conservada

O pseudopotencial deve ser contruído de forma que reproduza adequadamente os efeitos do potencial de todos os elétrons na região fora do caroço. Neste sentido, HAMANN, SCHLÜTER e CHIANG (1979) (HSC) propuseram quatro propriedades básicas:

I. Os autovalores da valência do cálculo com todos os elétrons devem coincidir com os pseudoautovalores,

$$\epsilon_v^{te} = \epsilon_v^{ps}. \quad (3.30)$$

II. A pseudofunção de onda  $\varphi_v$  deve ser idêntica a função de onda de todos os elétrons  $\psi_v$  a partir de um raio de corte  $r_c$ , escolhido após a região de grandes oscilações, e deve ser suave e sem nós para a região dentro do raio de corte,

$$R^{ps}(r) = \begin{cases} \text{suave e sem nós} & \text{para } r \leq r_c; \\ R^{te}(r) & \text{para } r \geq r_c. \end{cases} \quad (3.31)$$

III. A integral da densidade de carga do cálculo de todos os elétrons e a da pseudodensidade devem ser iguais dentro da esfera de raio  $r_c$

$$\int_0^{r_c} |rR^{ps}(r)|^2 dr = \int_0^{r_c} |rR^{te}(r)|^2 dr. \quad (3.32)$$

IV. A derivada logarítmica e a primeira derivada com relação a energia da função de onda do cálculo de todos os elétrons e da pseudofunção devem ser iguais para  $r \leq r_c$ .

Os dois últimos itens estão relacionados pela identidade da regra de soma de Friedel,

$$\frac{1}{2} \left[ (rR_l)^2 \frac{\partial}{\partial \epsilon} \frac{\partial}{\partial r} \ln R_l \right] \Bigg|_{\substack{r=r_c \\ \epsilon=\epsilon_l}} = \int_0^{r_c} r^2 R_l^2 dr. \quad (3.33)$$

Os pseudopotenciais que seguem estas propriedades são denominados pseudopotenciais de primeiros princípios de norma conservada. Existem várias formas destes pseudopotenciais na literatura que se diferenciam principalmente pela forma da pseudofunção.

### 3.2.6 Pseudopotencial Ultrassuave

Nos pseudopotenciais de norma conservada a função de onda de todos os elétrons é substituída, dentro de um raio de corte, por uma pseudofunção suave, sem nós e com a mesma norma, ou seja, que contém a mesma carga nessa região. Após o raio de corte, ambas as funções são idênticas. Para garantir essas condições e uma boa transferibilidade, que reproduza a distribuição de carga e do momento, é necessário que o raio de corte fique próximo ao máximo mais extremo da função de onda de todos os elétrons. Entretanto, os elementos com orbitais muito localizados produzem pseudopotenciais profundos que ainda necessitam de um conjunto grande de ondas planas para serem bem descritos. São exemplos desses elementos com orbitais localizados, aqueles da primeira coluna da tabela periódica, as terras raras e aqueles que incluem orbitais d. O aumento do raio de corte permite suavizar ainda mais o pseudopotencial, entretanto, compromete a transferibilidade, exigindo testes adicionais para assegurar a qualidade do

pseudopotencial nos novos ambientes.

Na regra da soma de Friedel, equação (3.33), relacionada com a transferibilidade, a troca de fase depende da norma da função de onda e, por isso, a conservação da norma foi imposta na construção dos pseudopotenciais. Entretanto, com exceção a essa condição, a norma não é estritamente necessária para a solução da equação de autoconsistência. Vanderbilt (VANDERBILT, 1985, 1990; KRESSE e JOUBERT, 1999) demonstrou que removendo a condição de conservação de norma é possível escolher um raio de corte maior, independente do máximo da função de onda, e construir pseudofunções muito mais suave que nos métodos tradicionais. Isso possibilitou a criação de pseudopotenciais igualmente transferíveis, entretanto muito mais suaves conhecidos como Pseudopotenciais Ultrassuaves (USPP - *Ultra-Soft Pseudopotential*).

A figura 3.4 ilustra como a pseudofunção, para o orbital 2p do oxigênio construída dentro do método HSC, que conserva a norma, é tão localizada quanto a função de todos os elétrons e, por outro lado, como a pseudofunção construída com o método USPP é bem mais suave. Em geral, o raio de corte para o método USPP é maior num fator de 1.5, em relação ao necessário para o método com conservação de norma, permitindo construção de pseudofunções muito mais suaves.

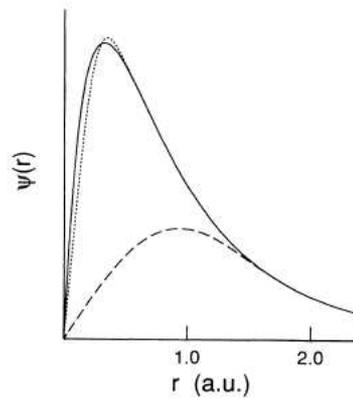


Figura 3.4: Função de onda radial do orbital 2p do oxigênio (linha sólida) e as correspondentes pseudofunções geradas com os pseudopotenciais de norma conservada HSC (linha pontilhada) e Ultrassuave (linha tracejada) e seus respectivos raios de corte  $r_{HSC}$  e  $r_{US}$ . Figura retirada da referência VANDERBILT, 1990.

A conservação de norma exige que a diferença entre a densidade de carga da função de onda atômica de todos os elétrons  $\Phi_{ilm}^{te}$  e a pseudofunção de onda atômica  $\Phi_{ilm}^{ps}$  seja nula, ou seja,  $Q_{ij}^l = 0$ . Onde,

$$Q_{ij}^l = \langle \Phi_{ilm}^{te} | \Phi_{ilm}^{te} \rangle_{r_c} - \langle \Phi_{ilm}^{ps} | \Phi_{ilm}^{ps} \rangle_{r_c}. \quad (3.34)$$

Vanderbilt demonstrou que a condição  $Q_{ij}^l = 0$  não é necessária se for adotado o seguinte operador de sobreposição não local,

$$\hat{S} = \hat{I} + \sum_{ij} \sum_l \sum_{m=-l}^l Q_{ij}^l | \beta_i^{lm} \rangle \langle \beta_j^{lm} |, \quad (3.35)$$

e redefinindo o operador potencial não local como

$$\Delta\widehat{V}_l^{us} = \sum_{ij} Q_{ij}^{l-ion} \sum_{m=-l}^l |\beta_i^{lm}\rangle\langle\beta_j^{lm}|, \quad (3.36)$$

onde  $|\beta_j^{lm}\rangle$  são funções locais definidas por,

$$|\beta_i^{lm}\rangle = \sum_j (B^{-1})_{ij}^l |\chi_j^{lm}\rangle \quad (3.37)$$

com  $B_{ij}^l = \langle\Phi_{ilm}^{ps} | \chi_j^{lm}\rangle$ . Os termos  $Q_{ij}^{l-ion}$  são dados por,

$$Q_{ij}^{l-ion} = B_{ij}^l + \epsilon_{il} Q_{ij}^l \quad (3.38)$$

onde  $\epsilon_{il}$  são os autovalores das pseudofunções atômicas, obtidos da equação

$$(\widehat{T} + \widehat{V}^{ps}) |\Phi_{ilm}^{ps}\rangle = (\widehat{T} + \widehat{V}_{loc}^{ps} + \Delta\widehat{V}_l^{ps}) |\Phi_{ilm}^{ps}\rangle = \epsilon_{il} |\Phi_{ilm}^{ps}\rangle. \quad (3.39)$$

Com esta definição é possível restabelecer a conservação de norma,

$$\langle\Phi_{ilm}^{te} | \Phi_{jlm}^{te}\rangle_{r_c} = \langle\Phi_{ilm}^{ps} | \widehat{S} | \Phi_{jlm}^{ps}\rangle_{r_c}, \quad (3.40)$$

onde o conjunto de pseudofunções atômicas  $|\Phi_{ilm}^{ps}\rangle$  são solução do problema generalizado de autovalores,

$$\widehat{H} |\Phi_{ilm}^{ps}\rangle = \epsilon_{il} \widehat{S} |\Phi_{ilm}^{ps}\rangle. \quad (3.41)$$

Para os cálculos de estrutura eletrônica que utilizam o método do pseudopotencial ultrasuave a densidade de carga, calculada apenas com as pseudofunções, é menor que a densidade de carga total do sistema. Isto ocorre devido a carga deficitária em cada caroço, consequência da não conservação da norma nessa região. Essa diferença na densidade de carga deve ser corrigida para que os termos da Hamiltoniana de Kohn-Sham, que depende da densidade, sejam descritos corretamente. A correção é feita ao final de cada ciclo de autoconsistência. e a densidade corrigida tem a seguinte forma,

$$\rho_v(\vec{r}) = \sum_n^{oc} f_n \left[ \varphi_n(\vec{r}) \varphi_n^*(\vec{r}) + \sum_l \sum_{m=-l}^l \sum_{i,j} \langle\varphi_n | \beta_i^{lm}\rangle Q_{ij}^l(\vec{r}) \langle\beta_j^{lm} | \varphi_n\rangle \right]. \quad (3.42)$$

Onde o segundo termo dentro dos colchetes representa toda a correção na densidade de carga devido a não conservação de norma. Com  $Q_{ij}^l(\vec{r})$  dado por

$$Q_{ij}^l(\vec{r}) = \Phi_{ilm}^{te*}(\vec{r}) \Phi_{jlm}^{te}(\vec{r}) - \Phi_{ilm}^{ps*}(\vec{r}) \Phi_{jlm}^{ps}(\vec{r}). \quad (3.43)$$

Integrando a densidade  $\rho_v$  com a condição de normalização  $\langle\varphi_n | \widehat{S} | \varphi_m\rangle = \delta_{nm}$

obtemos o número de elétrons do sistema,

$$\begin{aligned}
 N = \int \rho_v(\vec{r}) d\vec{r} &= \sum_n \left[ \langle \varphi_n | \varphi_n \rangle + \sum_l \sum_{m=-l}^l \sum_{i,j} \langle \varphi_n | \beta_i^{lm} \rangle Q_{ij}^l \langle \beta_j^{lm} | \varphi_n \rangle \right] \\
 &= \sum_n \langle \varphi_n | \left( \hat{I} + \sum_l \sum_{m=-l}^l \sum_{i,j} | \beta_i^{lm} \rangle Q_{ij}^l \langle \beta_j^{lm} | \right) | \varphi_n \rangle \\
 &= \sum_n \langle \varphi_n | \hat{S} | \varphi_n \rangle.
 \end{aligned} \tag{3.44}$$

A equação secular autoconsistente mantém a mesma forma da equação 3.41,

$$\hat{H} | \varphi_n \rangle = \epsilon_n \hat{S} | \varphi_n \rangle \tag{3.45}$$

entretanto agora o potencial local inclui as contribuições de hartree e de troca e correlação das interações entre os elétrons,

$$V_{loc} = V_{loc}^{ps} + V_H[\rho_v] + V_{xc}[\rho_v]. \tag{3.46}$$

devido a não localidade do operador de sobreposição  $\hat{S}$ , o potencial local  $V_{loc}$  passa a contribuir na parte não local do pseudopotencial, modificando os termos de matriz  $D_{ij}^{l-ion}$  para

$$D_{ij}^l = D_{ij}^{l-ion} + \int V_{loc} Q_{ij}^l(\vec{r}) d\vec{r} \tag{3.47}$$

e

$$\Delta \hat{V}^{ps-US} = \sum_l \sum_{ij} D_{ij}^l \sum_{m=-l}^l | \beta_i^{lm} \rangle \langle \beta_j^{lm} |. \tag{3.48}$$

A energia total eletrônica no esquema de pseudopotencial ultrasuave toma a seguinte forma,

$$E^{US} = \sum_s \langle \Phi_s | -\nabla^2 + \Delta \hat{V}^{ps-US} | \Phi_s \rangle + \int V_{loc} \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \tag{3.49}$$

Portanto, o pseudopotencial ultrasuave descreve adequadamente a energia eletrônica, mantendo a condição de transferibilidade, com a vantagem que necessita de um conjunto bem menor de ondas planas.

Até o momento, foi descrito os métodos de pseudopotenciais para descrever os elétrons de caroço e elétrons de valência. Este procedimento será usado para os cálculos de nanofios com defeitos. De um modo geral, os métodos são divididos em dois grupos: os métodos de pseudopotenciais e os métodos de ondas aumentadas (AW - *Augmented Waves*) que será descrito na próxima seção. Para esta subseção utilizamos como referência a Tese de Doutorado de Claudia Lange dos Santos, intitulada Estudo de primeiros princípios em nanofios de arseneto de índio e fosfeto de índio e no texto de Carsten Rostgaard intitulado The Projector Augmented-Wave

Method.

### 3.2.7 Método Projector Augmented Waves

Os métodos AW baseiam-se nas ideias introduzidas por Slater em 1937 (SLATER, 1937). Nestes métodos, conforme ilustrado na figura 3.5, o cristal é dividido em duas regiões: (I) esferas (não sobrepostas) centradas nos sítios atômicos e (II) região intersticial. Em I, a função de onda oscila fortemente e, para descrever esta característica nodal, é conveniente expandir os orbitais de Kohn-Sham em termos de uma base localizada. Na região intersticial, por outro lado, as funções de onda variam suavemente de tal forma que elas podem ser descritas convenientemente em termos de uma expansão em ondas planas. Assim, a função de onda total será uma combinação de funções localizadas próximas aos núcleos e funções envelope na região intersticial, devendo ser contínua na interface entre as duas regiões.

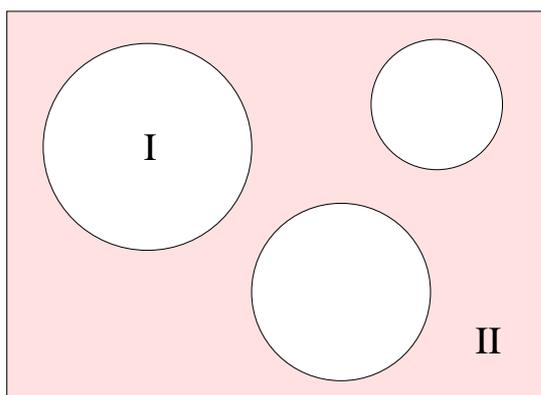


Figura 3.5: Imagem representativa de como o cristal é dividido em duas regiões nos métodos AW. As esferas brancas representam a região ao redor do núcleo, muitas vezes chamadas, por questões históricas, de esferas *muffin-tins*. As regiões rosas ao redor das esferas representam o interstício ou região intersticial.

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

A ideia central do método PAW é obter a função de onda AE  $|\Psi_n\rangle$  (note que AE refere-se ao fato de que estas funções de onda mantêm as características nodais nas proximidades

do núcleo atômico. O termo não deve ser confundido com uma função de onda de muitos elétrons.), com fortes oscilações nas proximidades dos núcleos atômicos, a partir de uma função suave e computacionalmente adequada: uma função de onda PS,  $|\tilde{\Psi}_n\rangle$ . Isto é feito por uma transformação linear, que recupera o caráter nodal de  $|\Psi_n\rangle$ , na região definida por uma esfera centrada em cada átomo com raio  $r_c$ . O raio de corte dessas esferas são definidos de tal forma que estas não se sobrepõem, ou seja:

$$|\Psi_n\rangle = \hat{T}|\tilde{\Psi}_n\rangle, \quad (3.50)$$

onde  $n$  é o índice de banda.

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

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

$$\hat{T} = 1 + \sum_a \hat{T}_a. \quad (3.51)$$

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

$$|\phi_i^a\rangle = (1 + \hat{T}_a)|\tilde{\phi}_i^a\rangle \quad \text{para } r < r_c. \quad (3.52)$$

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

$$|\tilde{\Psi}_n\rangle = \sum_{ai} |\tilde{\phi}_i^a\rangle c_i \quad \text{para } r < r_c. \quad (3.53)$$

Multiplicando os dois lados da equação (3.53) por  $\hat{T}$  e utilizando as expressões (3.50) e

(3.52) obtém-se:

$$|\Psi_n\rangle = \sum_{ai} |\phi_i^a\rangle c_i \quad \text{para } r < r_c. \quad (3.54)$$

Comparando as equações (3.53) e (3.54) podemos ver que os coeficientes das expansões são os mesmos para as funções de onda AE e PS. Assim, por uma questão de conveniência, a função de onda AE é escrita como:

$$|\Psi_n\rangle = |\tilde{\Psi}_n\rangle + \sum_{ai} |\phi_i^a\rangle c_i - \sum_{ai} |\tilde{\phi}_i^a\rangle c_i, \quad (3.55)$$

onde os coeficientes das ondas parciais ainda precisam ser determinados.

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

$$c_i = \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\Psi}_n \rangle. \quad (3.56)$$

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

$$\begin{aligned} \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\phi}_j^a \rangle &= \delta_{ij} \\ \sum_i |\tilde{\phi}_i^a\rangle \langle \tilde{p}_i^a | &= 1. \end{aligned} \quad (3.57)$$

Substituindo a expressão (3.56) na equação (3.55) obtém-se:

$$|\Psi_n\rangle = |\tilde{\Psi}_n\rangle + \sum_{ai} |\phi_i^a\rangle \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\Psi}_n \rangle - \sum_{ai} |\tilde{\phi}_i^a\rangle \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\Psi}_n \rangle. \quad (3.58)$$

Comparando as equações (3.58) e (3.50) fica evidente que a transformação  $\hat{T}$  é dada por:

$$\hat{T} = 1 + \sum_{ai} (|\phi_i^a\rangle - |\tilde{\phi}_i^a\rangle) \langle \tilde{p}_i^a|. \quad (3.59)$$

Pela análise da equação (3.58), podemos imediatamente notar que a função de onda AE possui três componentes, que escreveremos da seguinte maneira:

$$|\Psi\rangle = |\tilde{\Psi}\rangle + \sum_a |\Psi^1\rangle - \sum_a |\tilde{\Psi}^1\rangle, \quad (3.60)$$

com

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

O primeiro termo do lado direito da equação (3.60) é a função de onda PS, que é idêntica à função de onda verdadeira fora das esferas. Os dois últimos termos servem para recuperar o comportamento nodal da função AE na região próxima aos núcleos. Eles anulam a função PS no sítio (terceiro termo), ao mesmo tempo em que adicionam o comportamento correto (segundo termo). A figura 3.6 ilustra de uma forma representativa estas três componentes da função de onda AE.

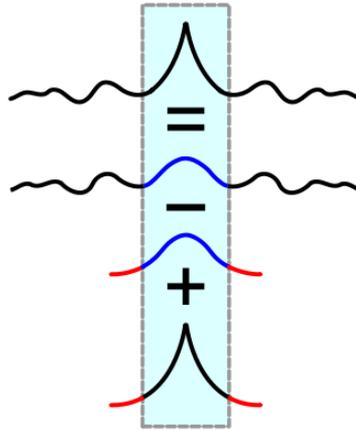


Figura 3.6: Imagem representativa da função de onda total de valência  $\Psi$  em termos de suas três componentes. De cima para baixo temos na sequência os termos:  $\Psi$ ,  $\tilde{\Psi}$ ,  $\sum_a \tilde{\Psi}^1$  e  $\sum_a \Psi^1$ . O retângulo central indica a região do caroço que é limitada pelo raio de corte  $r_c$  das esferas centradas nos sítios atômicos.

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

No método PAW, os estados de caroço são tratados dentro da aproximação do caroço congelado (*frozen core approximation*), o que significa que é assumido que os estados eletrônicos associados aos elétrons de caroço não participam das ligações químicas e, então, a densidade eletrônica do caroço é idêntica à densidade correspondente em um átomo isolado.

As funções de onda dos estados de caroço, analogamente à expressão (3.58), são escritos como:

$$|\Psi_c^a\rangle = |\tilde{\Psi}_c^a\rangle + |\phi_c^a\rangle - |\tilde{\phi}_c^a\rangle, \quad (3.61)$$

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

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

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_n f_n \langle \Psi_n | \hat{A} | \Psi_n \rangle = \sum_n f_n \langle \hat{T}^* \tilde{\Psi}_n | \hat{A} | T \tilde{\Psi}_n \rangle = \sum_n f_n \langle \tilde{\Psi}_n | \hat{T}^\dagger \hat{A} \hat{T} | \tilde{\Psi}_n \rangle, \quad (3.62)$$

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

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

$$\hat{\tilde{A}} = \hat{A} + \sum_{aij} |\tilde{p}_i^a\rangle (\langle \phi_j^a | \hat{A} | \phi_i^a \rangle - \langle \tilde{\phi}_j^a | \hat{A} | \tilde{\phi}_i^a \rangle \langle \tilde{p}_j^a |). \quad (3.63)$$

Para obter a equação (3.63) utiliza-se a expressão (3.59) e relações de completeza assim como definidas em (3.57).

Substituindo (3.63) em (3.62) obtém-se:

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_n f_n \langle \tilde{\Psi}_n | \hat{A} | \tilde{\Psi}_n \rangle + \sum_{aij} D_{ij}^a \langle \phi_j^a | \hat{A} | \phi_i^a \rangle - \sum_{aij} D_{ij}^a \langle \tilde{\phi}_j^a | \hat{A} | \tilde{\phi}_i^a \rangle, \quad (3.64)$$

onde  $D_{ij}^a$  é dado por:

$$D_{ij}^a = \sum_n f_n \langle \tilde{\Psi}_n | \tilde{p}_j^a \rangle \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\Psi}_n \rangle. \quad (3.65)$$

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

método PAW será:

$$\begin{aligned}
\langle \hat{A} \rangle &= \sum_n f_n \langle \tilde{\Psi}_n | \hat{A} | \tilde{\Psi}_n \rangle + \sum_c \langle \tilde{\Psi}_c^a | \hat{A} | \tilde{\Psi}_c^a \rangle \\
&+ \sum_{aij} D_{ij}^a \langle \phi_j^a | \hat{A} | \phi_i^a \rangle + \sum_{ac} \langle \phi_c^a | \hat{A} | \phi_c^a \rangle \\
&- \sum_{aij} D_{ij}^a \langle \tilde{\phi}_j^a | \hat{A} | \tilde{\phi}_i^a \rangle - \sum_{ac} \langle \tilde{\phi}_c^a | \hat{A} | \tilde{\phi}_c^a \rangle,
\end{aligned} \tag{3.66}$$

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

Como pode ser visto, a separação em três termos é uma característica básica do método PAW, sendo aplicada a outras grandezas como a densidade de carga e a energia total do sistema. Utilizando a equação (3.66) podemos encontrar, pelo cálculo do valor esperado do operador projeção, a densidade eletrônica em um determinado ponto  $\mathbf{r}$  do espaço:

$$\begin{aligned}
\rho(\mathbf{r}) &= \sum_n f_n \langle \tilde{\Psi}_n | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \tilde{\Psi}_n \rangle + \sum_c \langle \tilde{\Psi}_c^a | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \tilde{\Psi}_c^a \rangle \\
&+ \sum_{aij} D_{ij}^a \langle \phi_j | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \phi_i \rangle + \sum_{ac} \langle \phi_c^a | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \phi_c^a \rangle \\
&- \sum_{aij} D_{ij}^a \langle \tilde{\phi}_j | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \tilde{\phi}_i \rangle - \sum_{ac} \langle \tilde{\phi}_c^a | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \tilde{\phi}_c^a \rangle,
\end{aligned} \tag{3.67}$$

que pode ser escrita como:

$$\rho(\mathbf{r}) = \tilde{\rho}(\mathbf{r}) + \sum_a \rho^1(\mathbf{r}) - \sum_a \tilde{\rho}^1(\mathbf{r}), \tag{3.68}$$

com

$$\begin{aligned}
\tilde{\rho}(\mathbf{r}) &= \sum_n f_n \Psi_n^*(\mathbf{r}) \Psi_n(\mathbf{r}) + \tilde{\rho}_c, \\
\rho^1(\mathbf{r}) &= \sum_{ij} D_{ij}^a \phi_j^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) + \rho_c^a \quad \mathbf{e} \\
\tilde{\rho}^1(\mathbf{r}) &= \sum_{ij} D_{ij}^a \tilde{\phi}_j^*(\mathbf{r}) \tilde{\phi}_i(\mathbf{r}) + \tilde{\rho}_c^a,
\end{aligned} \tag{3.69}$$

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

A energia total, escrita de maneira similar à equação (3.68) será:

$$E = \tilde{E} + \sum_a E^1 - \sum_a \tilde{E}^1, \tag{3.70}$$

onde

$$\begin{aligned}\tilde{E} &= -\frac{1}{2} \sum_n f_n \langle \tilde{\Psi}_n | \nabla^2 | \tilde{\Psi}_n \rangle \\ &+ \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{[\tilde{\rho}(\mathbf{r}) + \hat{\rho}(\mathbf{r})][\tilde{\rho}(\mathbf{r}') + \hat{\rho}(\mathbf{r}')] }{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ &+ \int d\mathbf{r} \tilde{\rho}(\mathbf{r}) \bar{v}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} \tilde{\rho}(\mathbf{r}) v_{xc}(\mathbf{r}, [\tilde{\rho}]),\end{aligned}\quad (3.71)$$

$$\begin{aligned}E^1 &= -\frac{1}{2} \sum_{ij} D_{ij}^a \langle \phi_j | \nabla^2 | \phi_i \rangle - \frac{1}{2} \sum_c \langle \phi_c^a | \nabla^2 | \phi_c^a \rangle \\ &+ \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{[\rho^1(\mathbf{r}) + \rho^Z(\mathbf{r})][\rho^1(\mathbf{r}') + \rho^Z(\mathbf{r}')] }{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ &+ \int d\mathbf{r} \rho^1(\mathbf{r}) v_{xc}(\mathbf{r}, [\rho^1]) \quad e\end{aligned}\quad (3.72)$$

$$\begin{aligned}\tilde{E}^1 &= -\frac{1}{2} \sum_{ij} D_{ij}^a \langle \tilde{\phi}_j | \nabla^2 | \tilde{\phi}_i \rangle \\ &+ \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{[\tilde{\rho}^1(\mathbf{r}) + \hat{\rho}(\mathbf{r})][\tilde{\rho}^1(\mathbf{r}') + \hat{\rho}(\mathbf{r}')] }{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ &+ \int d\mathbf{r} \tilde{\rho}^1(\mathbf{r}) \bar{v}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} \tilde{\rho}^1(\mathbf{r}) v_{xc}(\mathbf{r}, [\tilde{\rho}^1]),\end{aligned}\quad (3.73)$$

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

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

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

### 3.2.8 Forças sobre os íons

As forças sobre os íons são determinantes na obtenção da estrutura de equilíbrio e podem ser calculadas derivando a energia com respeito às coordenadas nucleares,

$$F_A = -\frac{\partial E_{tot}}{\partial \bar{R}_A}.\quad (3.74)$$

Entretanto, a derivada deve ser feita sobre um funcional mais geral,  $\Xi$ , que inclui a ortonormalidade das funções de onda através da introdução dos multiplicadores de Lagrange  $\Lambda_{ij}$ ,

$$\Xi = E_{tot} + \sum_{ij} \Lambda_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}) \quad (3.75)$$

que toma a seguinte forma quando são utilizadas as pseudofunções ultrassuaves  $\varphi$ ,

$$\Xi^{US} = E_{tot}^{US} + \sum_{ij} \Lambda_{ij} (\langle \varphi_i | \hat{S} | \varphi_j \rangle - \delta_{ij}). \quad (3.76)$$

Dentro da formulação de Hellmann-Feynman a força sobre os íons pode ser escrita como,

$$F_A^{US} = -\frac{\partial E_{tot}^{US}}{\partial R_A} + \sum_{ij} \Lambda_{ij} (\langle \varphi_i | \frac{\partial \hat{S}}{\partial R_A} | \varphi_j \rangle). \quad (3.77)$$

O cálculo da força no método de pseudopotencial ultrassuave apresenta termos extras, quando comparado com os métodos de norma conservada, decorrentes da dependência da posição dos núcleos na carga de compensação  $Q_{ij}^l$  e no operador de sobreposição  $\hat{S}$  (KRESSE e RURTH-MÜLLER, 1996).

A partir das forças que agem sobre os núcleos, lança-se mão de um método para movimentar os núcleos na direção de tornar mínimas essas forças dentro do critério de precisão admitido para a convergência. Utilizamos o método de Gradiente Conjugado (CG) para a escolha da direção e intensidade das movimentações na busca do mínimo de energia e posição de equilíbrio.

Com a separação das etapas de cálculo da estrutura eletrônica (passos eletrônicos) e de movimentação dos íons (passos iônicos), a relaxação interativa do sistema se torna dependente de custosos cálculos computacionais de diagonalizações de matrizes, fazendo-se necessário o emprego de algoritmos que tornem eficiente a convergência para configurações vantajosas sob o aspecto energético, o que é conseguido com a busca direcionada implementada pelo CG. Além disso, com o aperfeiçoamento das técnicas de paralelização, as operações de diagonalização de matrizes tornam-se menos custosas e, desta forma, métodos com essa perspectiva tornam-se mais vantajoso com respeito ao seu desempenho.

Nas etapas de CG, primeiramente avalia-se os valores das forças e energia do sistema com relação as posições iniciais dos íons, em seguida as posições dos íons e os parâmetros de rede são variados na direção das forças calculadas e do tensor de stress, recalculando-se as forças e energia. A partir destes dois valores de força e energia uma interpolação quadrática nesta superfície de energia potencial, de 3N dimensões, possibilita efetuar a correção da direção de variação das posições atômicas e dos parâmetros de rede.

### 3.2.9 Esquema de supercélula

O formalismo discutido até o momento foi desenvolvido para descrever sistemas periódicos, entretanto estruturas como superfícies, nanofios, moléculas e nanopartículas, que não apresentam periodicidade em uma, duas ou três direções, podem ser tratadas dentro do esquema de supercélula.

No esquema de supercélula, a célula convencional é substituída por uma caixa que contém a estrutura de interesse com uma região de vácuo na direção, ou direções, em que a periodicidade foi quebrada. A imagem da supercélula é, então, reproduzida periódicamente por todo o espaço. O papel do vácuo é separar as imagens adjacentes para que não interajam e, por isso, devem ser suficientemente grandes. Com isso, a periodicidade da estrutura não é estabelecida na direção separada pelo vácuo, reproduzindo os efeitos dos sistemas não periódicos.

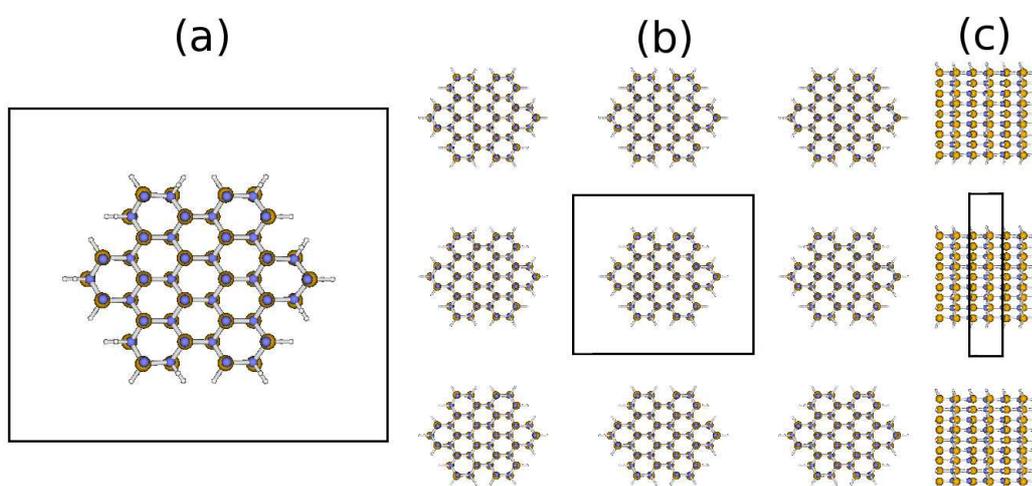


Figura 3.7: Esquema da supercélula para um nanofio com vácuo nas direções x e y. Em (a) está representado uma célula unitária e em (b) e (c) a reprodução periódica da célula unitária mostrada nos planos xy e xz, respectivamente.

Como um nanofio possui periodicidade em apenas uma direção, sua supercélula deve ser construída com vácuo em duas direções. Para este trabalho adotamos que o nanofio possui periodicidade na direção z e, portanto, vácuo nas direções x e y como mostrado na figura 3.7, com uma região de vácuo suficientemente grande, podemos desprezar as interações do nanofio com suas imagens e considerar o nanofio isolado.

### 3.2.10 Pacote de simulação Vienna Ab-Initio (VASP)

Todo o formalismo apresentado está implementado no pacote de simulação Vienna Ab-Initio (KRESSE e FURTHMÜLLER, 1996), desenvolvido para realizar simulações de dinâmica molecular quântica de primeiros princípios, utilizando a DFT. Neste trabalho utilizamos a versão 4.6, mais informação sobre o programa VASP podem ser encontradas no endereço

eletrônico do grupo que desenvolveu o programa <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp>.

---

---

# CAPÍTULO 4

---

## RESULTADOS

Estudos experimentais e teóricos mostram que nanofios de  $GaN$ ,  $AlN$  e  $InN$  apresentam potencial para serem usados na eletrônica, fotônica e dispositivos optoeletrônicos. Entretanto, para a construção de dispositivos eletrônicos é necessário que haja um bom entendimento das propriedades eletrônicas e estruturais, não somente sem defeito algum, mas também de nanofios com defeitos ou impurezas. Estes defeitos podem aparecer durante o crescimento ou serem criados por ações externas.

Defeitos ou impurezas em nanofios são de particular interesse devido às oportunidades únicas que eles oferecem para investigar a influência da desordem sobre as propriedades do sistema unidimensional ou quase unidimensional. Entretanto, é preciso conhecer quais são as impurezas e os defeitos envolvidos e a melhor maneira de produzi-los e controlá-los.

Muitas propriedades dos dispositivos semicondutores são devido a presença de impurezas substitucionais. Por isso, a possibilidade de implementação de dispositivos baseados em nanofios requer um estudo apropriado de impurezas que podem agir como doadoras e/ou aceitadoras. Por esse motivo, neste trabalho realizamos um estudo da estabilidade e propriedades eletrônicas de impurezas substitucionais do grupo IV ( $C$ ,  $Si$  e  $Ge$ ) em nanofios de  $GaN$ ,  $AlN$  e  $InN$ . Os resultados obtidos com este estudo serão apresentados ao longo deste capítulo. Na próxima seção está apresentado o procedimento para a realização dos cálculos e nas seções seguintes os resultados obtidos para o cristal, o sistema puro e com defeito.

### 4.1 Procedimento dos cálculos

Para a realização do estudo da estabilidade e propriedades eletrônicas de impurezas substitucionais em nanofios de  $GaN$ ,  $AlN$  e  $InN$  usamos cálculos de primeiros princípios. Como descrito no capítulo anterior, empregamos a Teoria do Funcional de Densidade e a Aproximação

do Gradiente Generalizado para o funcional de troca-correlação. As equações de Kohn-Sham são resolvidas de forma autoconsistente usando o código computacional VASP. A interação entre elétrons de valência e caroço iônico é descrita pelo pseudopotencial ultrasoft de Vanderbilt. A base utilizada é um conjunto de ondas planas com uma energia de corte de 350 eV. As geometrias de equilíbrio dos nanofios são obtidas minimizando a energia total, usando o cálculo de forças de Hellmann-Feynman e as otimizações foram realizadas usando o algoritmo do gradiente conjugado (CG), consideramos a convergência quando as forças remanescentes em cada coordenada atômica fossem menores que 0,04 eV/Å. Utilizamos também polarização de spin, o que será necessário se desejarmos discutir a possibilidade de haver uma magnetização do sistema.

Nossos cálculos foram realizados para nanofios de *GaN*, *AlN* e *InN* alinhados na direção [0001], com 14,7 Å, 14,47 Å e 16,5 Å de diâmetro, respectivamente. Para os três nanofios usamos condições periódicas de contorno, onde o *GaN* possui célula unitária com comprimento de 5,23 Å na direção do eixo do nanofio (eixo z) e para evitar interações entre nanofios usamos 25 Å de separação lateral entre os centros dos nanofios (eixo x e y), fazendo com que as superfícies de diferentes nanofios tenham uma separação de aproximadamente 10 Å. A célula para o *AlN* possui 5,06 Å de comprimento e 24,8 Å de separação lateral, já o *InN* usamos célula com comprimento de 5,76 Å e separação lateral de 28 Å.

Convém salientar que a unidade básica convencional do nanofio contém 84 átomos. As supercélulas usadas possuem 1 e 2 unidades básicas. Realizamos cálculos para nanofios com 2 células unitárias pois, como veremos posteriormente, será analisado se existe uma interação entre os defeitos para as células menores. Estamos considerando uma única impureza substitucional por célula unitária o que significa que estamos analisando um nanofio infinito com densidade linear de defeitos, com uma concentração uniforme de impurezas de 0,84% para 1 unidade básica e 0,42% para 2 unidades básicas.

No processo de autoconsistência devemos calcular as médias de funções periódicas dentro da zona de Brillouin, no nosso caso o valor da densidade de carga. Para isso utilizamos o método dos pontos especiais, que permite o cálculo da densidade para apenas alguns pontos (pontos especiais) que são representativos da inteira zona de Brillouin. Para obter estes pontos especiais utilizamos o procedimento de Monkhorst-Pack, onde utilizamos um grid de 1x1x4 que gera dois pontos especiais. Como um procedimento de teste para analisar se 2 pontos especiais estão descrevendo bem a inteira zona de Brillouin, analisamos a geometria, a energia total e a estrutura de bandas para o sistema sem defeito e para uma impureza em particular na posição mais estável, considerando 6 pontos especiais. Nossos resultados não apresentam variações significativas nas propriedades estruturais e eletrônicas com relação a 2 pontos especiais, sendo que a energia do sistema apresenta uma variação menor que 0,07 eV/célula.

Para encontrar qual é a posição mais estável para a impureza calculamos a energia de formação das impurezas substitucionais ( $X_y$ , átomo X no sítio do átomo y) utilizando a seguinte

equação.

$$E_{\text{form}}[X_y] = E_t[NW + X_y] - E_t[NW] - \mu_x + \mu_y, \quad (4.1)$$

onde  $E_{\text{form}}$  é a energia de formação,  $E_t[NW + X_y]$  e  $E_t[NW]$  são as energias totais dos nanofios com defeito e puro, respectivamente. Sendo  $\mu_x$  e  $\mu_y$  os potenciais químicos dos átomos envolvidos no defeito. Neste trabalho, os potenciais químicos  $\mu_{Ga}$ ,  $\mu_{Al}$  e  $\mu_{In}$  são calculados como a energia total por átomo na estrutura cristalina do gálio ( $\alpha$ -Ga), do alumínio (fcc) e do índio (ortorômbica). Os potenciais  $\mu_C$  e  $\mu_N$  são calculados como a energia total por átomo do grafite e da molécula de  $N_2$ . Já para calcular o potencial químico do silício e do germânio ( $\mu_{Si}$  e  $\mu_{Ge}$ ), usamos as estruturas do  $Si_3N_4$  e do  $Ge_3N_4$ , onde foi utilizado a seguinte relação.

$$\mu_{Si} = \frac{1}{3}(3\mu_{Si}^{\text{cristal}} + 4\mu_N^{N_2} + \Delta H_f - 4\mu_N). \quad (4.2)$$

Sendo  $\mu_{Si}^{\text{cristal}}$  e  $\mu_N^{N_2}$  os potenciais químicos do silício na estrutura cristalina e do nitrogênio na molécula  $N_2$ ,  $\Delta H_f$  é o calor de formação da estrutura  $Si_3N_4$  e  $\mu_N$  é o potencial químico do nitrogênio que vai depender das condições de crescimento (rico em N ou rico em cátion) que serão apresentadas no próximo parágrafo. Para obter o potencial químico do germânio utiliza-se o mesmo procedimento utilizado para o silício substituindo  $\mu_{Si}^{\text{cristal}}$  por  $\mu_{Ge}^{\text{cristal}}$  que é o potencial químico do germânio na estrutura cristalina e utilizando o calor de formação da estrutura  $Ge_3N_4$ .

Os potenciais químicos  $\mu_{\text{cation}}$  ( $\mu_{Ga}$ ,  $\mu_{Al}$  e  $\mu_{In}$ ) e  $\mu_N$  estão relacionados entre si por uma relação de vínculo que depende do processo de crescimento dos nanofios, ou seja, dos materiais primários utilizados para produzir estes nanofios. Utilizando como exemplo os nanofios de  $GaN$ , os processos de crescimento destes podem ocorrer em condições onde o sistema é rico em gálio, ou seja, tem mais gálio no ambiente onde o nanofio está sendo produzido que nitrogênio ou rico em nitrogênio, neste caso mais nitrogênio que gálio, contudo, a condição de equilíbrio termodinâmico

$$\mu_{Ga} + \mu_N = \mu_{GaN}, \quad (4.3)$$

onde  $\mu_{GaN}$  é o potencial químico para o par  $GaN$  do nanofio (sem defeito), deve ser respeitada. Dessa forma, tem-se dois processos limites para o crescimento do nanofio de  $GaN$ :

(1) sob condição de crescimento rico em gálio, onde o potencial químico do gálio é adotado como sendo o potencial químico do gálio cristalino, ou seja,  $\mu_{Ga} = \mu_{Ga}^{\text{cristal}}$  e o potencial químico do nitrogênio é obtido resolvendo a relação:

$$\mu_N = \mu_{GaN} - \mu_{Ga}^{\text{cristal}}. \quad (4.4)$$

(2) sob condições de crescimento rico em nitrogênio, nesta condição o potencial químico do nitrogênio é adotado como sendo o potencial químico da molécula de  $N_2$ , ou seja,  $\mu_N = \mu_N^{N_2}$  e

o potencial químico do gálio é obtido a partir da expressão

$$\mu_{Ga} = \mu_{GaN} - \mu_N^{N_2}. \quad (4.5)$$

Considerando as condições de crescimento rico em gálio ou rico em nitrogênio, podemos simular os ambientes mais favoráveis onde as impurezas poderão ser incorporadas.

Na descrição feita no último parágrafo usamos como exemplo o nanofio de  $GaN$ , pois a descrição para os nanofios de  $AlN$  e  $InN$  é análoga, devendo somente fazer a troca do potencial químico do gálio pelo do alumínio ou do índio. Assim para o nanofio de alumínio temos a seguinte condição de equilíbrio termodinâmico

$$\mu_{Al} + \mu_N = \mu_{AlN} \quad (4.6)$$

e os potenciais químicos do  $Al$  e do  $N$  nas condições limites (Al-rico ou N-rico) são dados por

$$\mu_N = \mu_{AlN} - \mu_{Al}^{crystal} \quad e \quad \mu_{Al} = \mu_{AlN} - \mu_N^{N_2}. \quad (4.7)$$

E para o nanofio de  $InN$

$$\mu_{In} + \mu_N = \mu_{InN} \quad (4.8)$$

com

$$\mu_N = \mu_{InN} - \mu_{In}^{crystal} \quad e \quad \mu_{In} = \mu_{InN} - \mu_N^{N_2}. \quad (4.9)$$

Apresentado o procedimento para a realização dos cálculos, passaremos agora aos resultados obtidos, primeiramente serão apresentados alguns resultados para a estrutura cristalina na fase wurtzita, sendo que vamos comparar estes resultados com resultados teóricos e experimentais existentes na literatura, para testar se os parâmetros e o método de cálculo utilizado conseguem reproduzir os mesmos resultados e depois apresentaremos os resultados para os nanofios.

## 4.2 Estrutura cristalina

Iniciamos o trabalho analisando alguns parâmetros e as propriedades eletrônicas dos compostos cristalinos  $GaN$ ,  $AlN$  e  $InN$  na estrutura da wurtzita, que, como foi apresentado no capítulo de introdução, é a fase mais estável em condições normais de ambiente. Para a realização destes cálculos utilizamos o procedimento descrito na seção anterior, entretanto, para a estrutura cristalina usamos um grid  $8 \times 8 \times 8$  que gera 80 pontos especiais e os cálculos foram realizados de forma estática, ou seja, sem otimizar as posições dos átomos na estrutura. Utilizamos uma célula unitária com 4 átomos dispostos nas seguintes posições  $(0,0,0)$ ,  $(0,0,uc)$ ,  $a(1/2, \sqrt{3}/6, c/2a)$  e  $a(1/2, \sqrt{3}/6, [u+1/2]c/a)$ . Os valores dos parâmetros  $a$ ,  $u$  e  $c$  juntamente com o valor da energia de coesão e o calor de formação encontrados neste trabalho e comparados com

valores apresentados em outros trabalhos teóricos de metodologia similar estão apresentados na tabela 4.1. Nesta tabela também são apresentados esses valores obtidos experimentalmente.

Tabela 4.1: Valores dos parâmetros de rede (a e c), parâmetro interno (u), energia de coesão ( $E_c$ ) e calor de formação ( $\Delta H_f$ ).

| GaN                          |                      |                      |                      |                        |                      |
|------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|------------------------|----------------------|
|                              | a (Å)                | c (Å)                | u (Å)                | $E_c$ (eV)             | $\Delta H_f$         |
| Presente estudo              | 3,248                | 5,285                | 0,377                | -9,15                  | -1,024               |
| ZORODDU et al., 2001         | 3,199                | 5,226                | 0,377                | -9,265                 | -1,118               |
| STAMPFL e VAN DE WALLE, 1999 | 3,245                | 5,296                | 0,376                | -8,265                 | -                    |
| Experimental                 | 3,189 <sup>[1]</sup> | 5,189 <sup>[1]</sup> | 0,377 <sup>[1]</sup> | -9,058 <sup>[2]</sup>  | -1,08 <sup>[3]</sup> |
| AlN                          |                      |                      |                      |                        |                      |
| Presente estudo              | 3,127                | 5,007                | 0,382                | -11,868                | -2,979               |
| ZORODDU et al., 2001         | 3,109                | 4,994                | 0,382                | -12,071                | -3,142               |
| STAMPFL e VAN DE WALLE, 1999 | 3,113                | 5,041                | 0,380                | -11,403                | -3,044               |
| Experimental                 | 3,111 <sup>[4]</sup> | 4,979 <sup>[4]</sup> | 0,382 <sup>[1]</sup> | -11,669 <sup>[2]</sup> | -3,13 <sup>[3]</sup> |
| InN                          |                      |                      |                      |                        |                      |
| Presente estudo              | 3,618                | 5,832                | 0,379                | -7,645                 | -0,163               |
| ZORODDU et al., 2001         | 3,585                | 5,80                 | 0,379                | -7,695                 | 0,125                |
| STAMPFL e VAN DE WALLE, 1999 | 3,614                | 5,884                | 0,377                | -6,872                 | -                    |
| Experimental                 | 3,538 <sup>[3]</sup> | 5,703 <sup>[3]</sup> | -                    | -7,97 <sup>[3]</sup>   | -0,21 <sup>[3]</sup> |

<sup>[1]</sup>LESZCZYNSKI et al., 1996

<sup>[2]</sup>STAMPFL e VAN DE WALLE, 1999

<sup>[3]</sup>Citado por ZORODDU et al., 2001

<sup>[4]</sup>TANAKA et al., 1997

O valor da energia de coesão ( $E_c$ ) e do calor de formação ( $\Delta H_f$ ) apresentados na tabela 4.1 foram calculados usando as seguintes expressões:

$$E_c = E_{XN} - E_X - E_N \quad (4.10)$$

$$\Delta H_f = E_{XN} - \mu_X - \mu_{N_2}, \quad (4.11)$$

onde  $E_{XN}$  é a energia total por par de átomo do composto XN, com X = Ga, Al ou In,  $E_X$  ( $E_N$ ) é a energia do átomo X (N) isolado,  $\mu_X$  é potencial químico do átomo X.

Os cálculos foram realizados mantendo os orbitais 3d do gálio e 4d no índio no caroço, ou seja, não participam das ligações químicas, como já descrito na seção sobre pseudopotenciais no capítulo de metodologia. Utilizamos esta aproximação, pois caso contrário, à medida em que aumentamos o número de átomos do sistema que será usado para fazer os cálculos o tempo computacional aumenta muito. Entretanto, para testar se esta aproximação pode ser feita sem ocasionar erros ao trabalho, fizemos os cálculos considerando os orbitais d na valência e o resultado obtido não sofre alterações significativas quando comparado com o resultado considerando os orbitais d no caroço, sendo que para os orbitais d na valência obtemos  $a = 3,214$  Å e  $E_c = -9,122$  eV para e  $GaN$  e  $a = 3,59$  Å e  $E_c = -7,597$  eV para e  $InN$ . Este valores diferem,

no máximo, somente de 1% quando comparados ao valores com  $d$  no caroço.

Para analisarmos as propriedades eletrônicas, construímos a estrutura de bandas para os sistemas. Na figura 4.1 está apresentada a estrutura de bandas para o  $GaN$ ,  $AlN$  e  $InN$ , respectivamente.

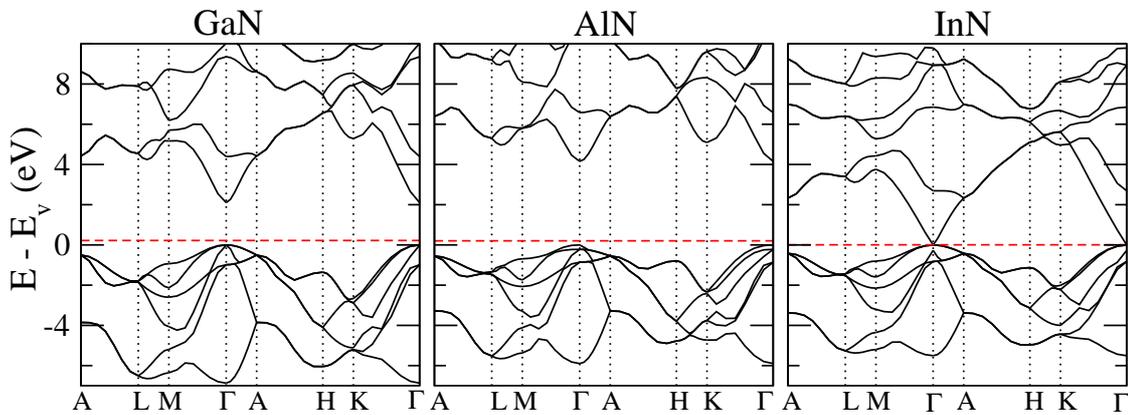


Figura 4.1: Estruturas de bandas para o cristal, de  $GaN$  em (a),  $AlN$  em (b) e  $InN$  em (c). A linha tracejada representa a energia de fermi.

Como é conhecido, e já mencionado neste trabalho, os compostos do grupo III-V são semicondutores, particularmente o  $GaN$ ,  $AlN$  e  $InN$  com gap direto no ponto  $\Gamma$  de 3,44 eV, 6,28 eV e 0,80 eV respectivamente. De acordo com as estruturas de banda da figura 4.1 encontramos um gap de 2,10 eV para o  $GaN$ , 4,15 eV para o  $AlN$  e nulo para o  $InN$ . Como podemos observar estes valores são menores que os valores experimentais, mas estão em acordo com os resultados obtidos por STAMPFL e VAN DE WALLE (1999). Como já apresentado na metodologia, a aproximação do gradiente generalizado subestima o gap em torno de 30% podendo chegar até a 50%. Entretanto, é bem conhecido que quando as dimensões são reduzidas o gap tende a aumentar e no caso específico de nanofios isto foi observado, e neste caso o problema de subestimar o gap não é tão crucial, pois estamos interessados na estabilidade estrutural e a DFT descreve muito bem a energia de formação.

Como podemos observar, os valores da tabela 4.1 e também os resultados para a estrutura eletrônica obtidos neste trabalho estão em bom acordo com outros resultados teóricos e também experimentais existentes na literatura. Assim finalizamos o estudo da estrutura cristalina e, agora, passaremos para os resultados obtidos com nanofios na forma pristina (sem defeito).

### 4.3 Nanofios

Conforme mostrado na seção anterior, utilizando o método de cálculo descrito, obtemos bons resultados estruturais e eletrônicos para a fase cristalina quando comparados com outros trabalhos teóricos. Agora vamos aplicar esse método de cálculo para analisar as propriedades

estruturais e eletrônicas de nanofios na forma pristina e comparar com resultados existentes na literatura, para verificar se os bons resultados obtidos para a fase cristalina se repetem. Para evitar que os átomos da superfície do nanofio que possuem ligações pendentes se reorganizem no processo de otimização de forma a compartilhar elétrons e saturar as ligações pendentes, todos os átomos que possuíam ligações pendentes foram saturados com hidrogênio. Primeiramente vamos analisar a estabilidade dos nanofios (NF) calculando o calor de formação por átomo utilizando a seguinte expressão:

$$\Delta H_f = [E_t(NF) - n_X \mu_X - n_N \mu_N^{N_2} - n_H \mu_H^{H_2}] / (n_X + n_N + n_H), \quad (4.12)$$

onde  $E_t(NF)$  é a energia total do nanofio otimizado,  $n$  é o número de átomos de cada elemento,  $\mu_x$  é o potencial químico do cátion,  $\mu_N^{N_2}$  corresponde ao potencial químico do  $N$  e  $\mu_H^{H_2}$  é o potencial químico do hidrogênio calculado como a energia total por átomo da molécula de  $H_2$ . Obtemos como resultado que o nanofio de  $AlN$  é o mais estável com  $\Delta H_f = -1,42$  eV/átomo, depois vem o nanofio de  $GaN$  com  $\Delta H_f = -0,71$  eV/átomo e o menos estável é o nanofio de  $InN$  com  $\Delta H_f = -0,08$  eV/átomo. Este resultado para a estabilidade das estruturas também é observado para estes três sistemas na fase cristalina, onde analisando os valores para o calor de formação apresentados na tabela 4.1, podemos notar que o  $AlN$  é o mais estável e o  $InN$  é o menos estável dos três sistemas.

Analisando a geometria de equilíbrio, podemos observar que as distâncias de ligação X-N na região central e na superfície do nanofio são praticamente as mesmas, isso ocorre devido à passivação das ligações pendentes com hidrogênio. Encontramos que estas distâncias, são em média, de 1,96 Å (1,97 Å) para o caroço (superfície) para o nanofio de  $GaN$ , 1,91 Å (1,91 Å) para o nanofio de  $AlN$  e 2,18 Å (2,19 Å) para o nanofio de  $InN$ . Estas distâncias são levemente maiores (aumento menor que 0,7%) quando comparadas com suas respectivas distâncias na fase cristalina.

Passaremos agora a analisar as propriedades eletrônicas destes nanofios. Na figura 4.2 estão apresentadas as estruturas de bandas para os nanofios de  $GaN$ ,  $AlN$  e  $InN$ , respectivamente.

Como podemos observar todos os nanofios são semicondutores com gap direto no ponto  $\Gamma$  (centro da zona de Brillouin), o que faz com que estes sejam apropriados para dispositivos óticos. Quando temos um semicondutor de gap direto a emissão de um fóton ocorre com o estado inicial e o final apresentando o mesmo valor de  $\vec{k}$ . Do contrário, para um semicondutor de gap indireto o estado final e inicial tem valores de  $\vec{k}$  diferentes. Como o vetor de onda  $\vec{k}$  é dado por  $\vec{p} = \hbar \vec{k}$ , temos diferentes valores de  $\vec{p}$  inicial e final para o caso do gap indireto, com isso a transição será proibida pois não ocorre a conservação de momento. Assim, para ocorrer a emissão de um fóton em um semicondutor de gap indireto a conservação de momento requer algo adicional. Este algo adicional pode ser um fônon da rede cristalina. Porém, transições envolvendo fônon tem uma probabilidade muito pequena de ocorrer. Este não é o caso destes

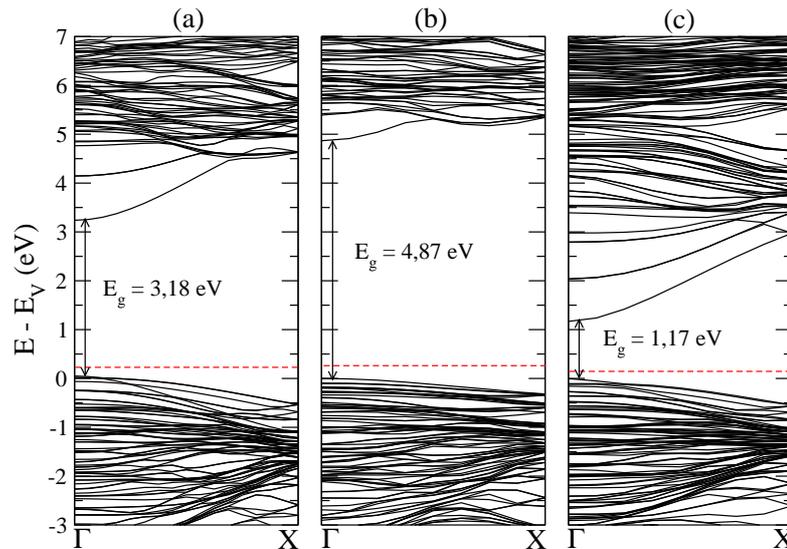


Figura 4.2: Estruturas de bandas para os nanofios, de GaN em (a), AlN em (b) e InN em (c). A linha tracejada representa a energia de fermi.

nanofios, pois são semicondutores de gap direto e com isso podemos ter uma emissão eficiente de fótons.

O confinamento eletrônico, perpendicularmente à direção de alinhamento do nanofio, ocasiona o aumento do gap ( $E_g$ ) dos nanofios, quando comparados com os materiais na fase cristalina, como pode ser observado na figura 4.2, onde obtemos um gap de 3,2 eV, 4,9 eV e 1,2 eV para os nanofios de *GaN*, *AlN* e *InN*, respectivamente. Para os três nanofios estudados, podemos notar na figura 4.2, que o topo da banda de valência apresenta uma dispersão pequena ao longo da direção  $\Gamma X$ . Entretanto, esta dispersão é maior para o fundo da banda de condução, onde encontramos 1,8 eV para o nanofio de *InN*, 1,3 eV para o *GaN*, enquanto que para o nanofio de *AlN* esta dispersão é somente 0,48 eV.

Na figura 4.3 está apresentada a densidade de estados projetada (PDOS) para os orbitais s, p e d para um átomo de *Ga* do centro do nanofio em (a) e da superfície em (b), nas partes (c) e (d) para um átomo de *N* do centro e da superfície, respectivamente.

Analisando a figura 4.3 podemos concluir que os átomos que contribuem mais para o topo da banda de valência (*HOMO*-*Highest occupied molecular orbital*) e o fundo da banda de condução (*LUMO* - *Lowest unoccupied molecular orbital*), estão localizados no centro do nanofio, sendo que a principal contribuição para o topo da banda de valência provém dos orbitais p dos átomos de *N* (fig.4.3 (c)), enquanto que, o fundo da banda de condução é governado pelos orbitais s do *Ga* e do *N* (fig.4.3 (a) e (c)). Para os nanofios de *AlN* e *InN* o resultado é similar.

Para nanofios de *GaN* observamos também a variação da energia de formação e do gap como função do diâmetro do nanofio. Os resultados obtidos estão resumidos na figura 4.4, na parte (a) para a energia de formação e na parte (b) para o gap.

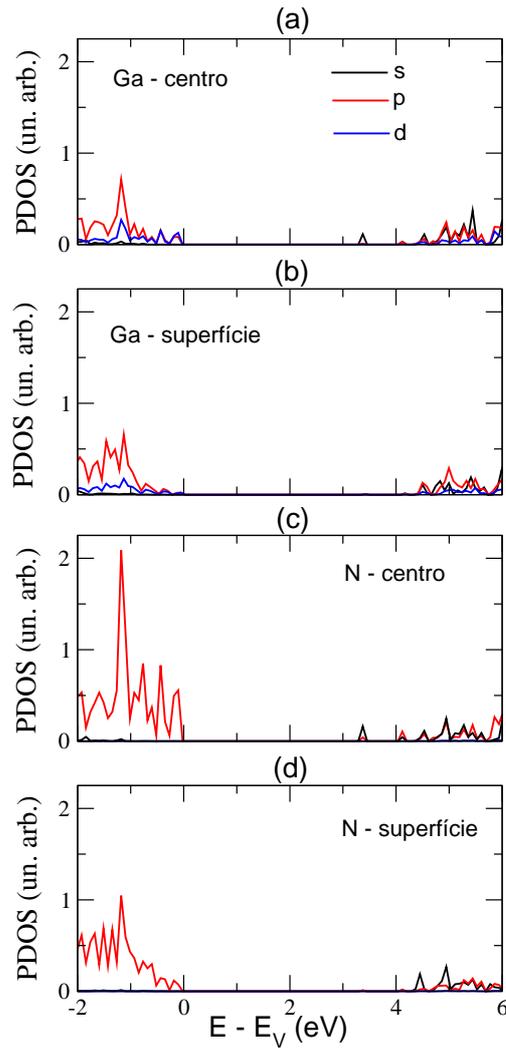


Figura 4.3: Densidade de estados projetada para o nanofio de GaN. A linha preta, vermelha e azul corresponde a contribuição dos orbitais s, p e d, respectivamente. O zero da energia corresponde ao topo da banda de valência.

Como podemos observar na parte (a) da figura 4.4, à medida que o diâmetro aumenta a energia de formação diminui tendendo para o valor do cristal, sendo que para nanofios saturados com hidrogênio, este valor é menor quando comparado com os não saturados, pois como já mencionado, os nanofios saturados têm suas ligações pendentes saturadas por  $H$ , não reconstruindo a superfície, sendo menor a energia de formação para estes sistemas. Nesta figura também podemos concluir que, das três estruturas estudadas, a mais estável é a wurzita, como já mencionado na introdução deste trabalho. Na parte (b), também podemos observar que, com o aumento do diâmetro, o gap do nanofio diminui tendendo para o valor do bulk. Isso já é esperado, pois o que faz com que o gap do nanofio seja maior que da fase cristalina é o confinamento quântico e quanto maior é o diâmetro menor são os efeitos de confinamento. Estes resultados estão em acordo com os resultados obtidos por CARTER et. al. (2008).

Finalizando o estudo das propriedades estruturais e eletrônicas para os nanofios na forma

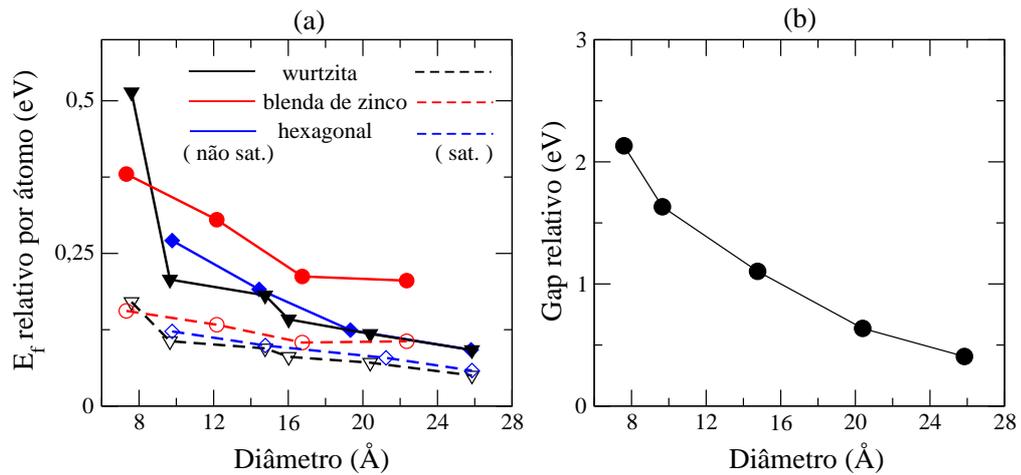


Figura 4.4: Parte (a) calor de formação por átomo para nanofios de GaN em função do diâmetro. A linha contínua representa os valores para o nanofio não saturado e a linha pontilhada para nanofios saturados, o calor de formação zero é adotado como sendo o calor de formação por átomo para a fase cristalina do GaN. Parte (b) variação do gap com o aumento do diâmetro, o valor zero para o gap é adotado como o valor do gap da fase cristalina.

pristina, passaremos agora a estudar as propriedades estruturais e eletrônicas destes nanofios quando impurezas substitucionais ( $C$ ,  $Si$  e  $Ge$ ) estão presentes.

## 4.4 Impurezas Substitucionais

Neste trabalho, para analisar a distribuição da impureza ao longo do diâmetro do nanofio, consideramos que a impureza pode ocupar o sítio do cátion ou do ânion ( $N$ ), em posições não equivalentes que estão distribuídas do centro até a superfície do nanofio, como mostra a figura 4.5.

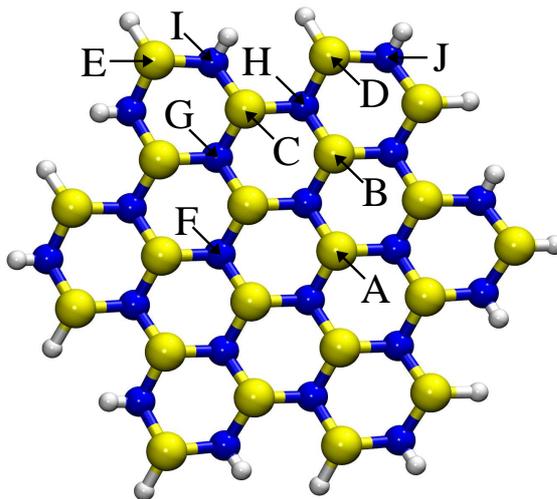


Figura 4.5: Representação de um nanofio, com a indicação das posições não equivalentes que a impureza pode ocupar.

As impurezas foram substituídas nas posições (com as coordenadas do ânion ou cátion) como indicado na figura 4.5 e deixou-se o sistema relaxar. Calcula-se a energia de formação nos dois processos limites de crescimento (rico em cátion ou rico em  $N$ ), para isso usa-se a expressão (4.1). Assim, podemos encontrar qual é a posição mais estável, ou seja, a menor energia de formação, sendo esta posição a que tem a maior probabilidade da impureza estar localizada no processo de síntese dos nanofios. Por motivos de organização do trabalho, vamos dividir os resultados obtidos para cada impureza em subseções distintas. Iniciaremos com os resultados obtidos com a impureza de carbono.

### 4.4.1 Impureza de carbono

Na figura 4.6 estão apresentados os gráficos da energia de formação em função da posição da impureza para o  $GaN$  na parte (a),  $AlN$  na parte (b) e  $InN$  na parte (c), onde são apresentados os valores para a energia de formação da impureza no sítio do cátion e do ânion na condição limite de crescimento mais estável. Por exemplo, se no sítio do cátion o valor da energia de formação for mais baixo em condições de crescimento rico em  $N$ , este valor será apresentado, caso contrário, será apresentado o valor obtido para o sistema rico em cátion.

Nas partes (e)–(f) da figura 4.6 é feita uma comparação entre as energias de formação de uma e duas células unitárias para o  $GaN$ ,  $AlN$  e  $InN$ , respectivamente. Entretanto, para fazer uma análise mais detalhada dos resultados obtidos com os nanofios, calculamos também a energia de formação destas impurezas substitucionais para a fase cristalina.

Para realizar este cálculo de bulk utilizamos a metodologia já descrita, com a diferença que usamos um grid  $2 \times 2 \times 2$ , o qual gera 7 pontos especiais e uma célula  $3 \times 3 \times 2$  na fase da wurtzita com 72 átomos. O valor obtido para  $E_f$  com a expressão 4.1 está representado nos gráficos pela linha pontilhada, sendo que, a cor azul sempre representa a impureza no sítio do  $N$  e a cor preta no sítio do cátion. Os símbolos achurados (conectados pela linha tracejada) representam as energias de formação calculadas considerando as geometrias não relaxadas, ou seja,  $E_f$  foi obtida mantendo a geometria de equilíbrio do nanofio na forma pristina, apenas foi substituído a impureza no sítio do  $N$  ou do cátion em questão e calculado a energia total do sistema sem relaxar as coordenadas. Os símbolos fechados (conectados pela linha contínua) representam as energias de formação para o sistema otimizado com 120 átomos (uma célula unitária)(figura 4.6 (a)–(c)) e os símbolos abertos (conectados pela linha ponto-tracejada) representam as energias de formação para o sistema otimizado com 240 átomos (duas células unitárias)(figura 4.6 (d)–(f)), comparando os valores com a energia de formação do sistema de 120 átomos.

De acordo com os gráficos das partes (d)–(f) da figura 4.6, podemos concluir que as energias de formação para as impurezas nas células de 120 e 240 átomos são praticamente as mesmas. Por este motivo, para o carbono substitucional em  $AlN$  no sítio do alumínio, os cálculos para a célula de 240 átomos não foram feitos, já que a possibilidade do  $C$  ocupar o sítio do  $Al$  é pequena e o tempo computacional para a realização dos cálculos é grande. A maior diferença que pode ser observada é para o  $C_{In}$ , onde os valores possuem uma diferença de no máximo 0,27 eV (10%). Desta forma, podemos dizer que, se a estrutura apresentar uma densidade de defeito menor que a estudada neste trabalho a energia de formação da impureza terá um valor muito próximo do valor apresentado.

Analisando agora apenas a parte (a) da figura 4.6, podemos ver que no centro do nanofio (sítio A e F) os resultados obtidos para a energia de formação são praticamente os mesmos obtidos para o cristal, ou seja, o centro do nanofio não sofre efeitos da superfície e se comporta como o cristal. Para o centro do nanofio, em condições de crescimento rico em  $Ga$  o sítio mais estável é o do  $N$  ( $C_N$ ), onde obtemos energia de formação de 2,58 eV e para o  $C_N$  no cristal obtemos 2,54 eV. Os resultados obtidos para a energia de formação e geometrias de equilíbrio para impurezas substitucionais de  $C$  no cristal de  $GaN$  estão em acordo com os resultados de WRIGHT (2002). Com relação a parte estrutural do nanofio com carbono no sítio do nitrogênio, na geometria de equilíbrio, o átomo substitucional de  $C$  faz quatro ligações  $C - Ga$  com seus vizinhos com uma distância média de 1,975 Å, isso significa que estas ligações são 0,8 % maior, quando comparadas com as distâncias de ligação  $Ga - N$  originais (sistema pristina). As distâncias de ligação  $Ga - N$  dos primeiros vizinhos é de 1,967 Å, sendo 0,7 % maior que

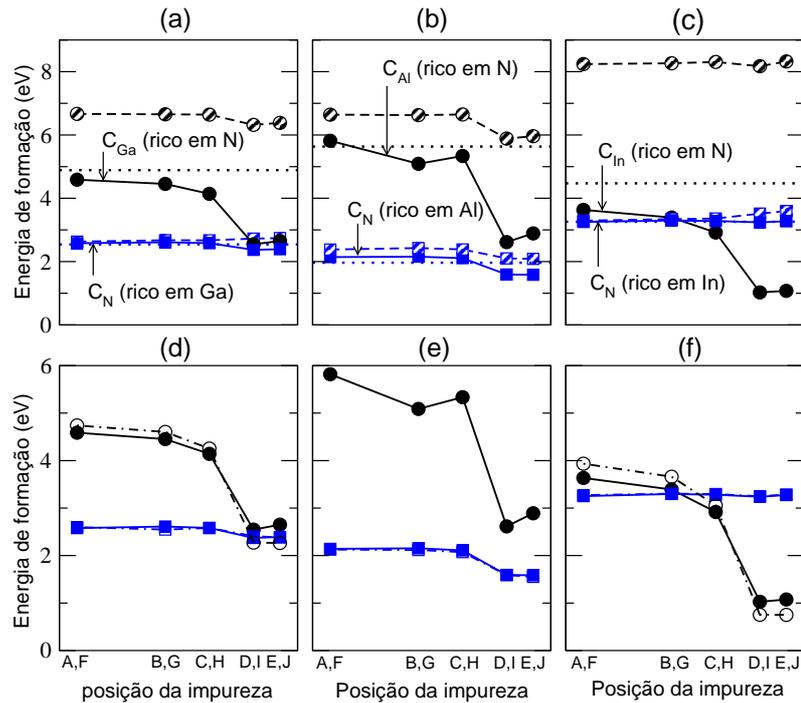


Figura 4.6: Energia de formação em função da posição da impureza para o carbono. Em (a) para o GaN, em (b) para o AlN e em (c) para o InN. Nas partes (d)–(f) comparação entre a energia de formação para uma e duas células unitárias para o GaN, AlN e InN, respectivamente. Os símbolos achurados conectados pela linha tracejada indicam a energia de formação para o sistema não relaxado, os símbolos cheios conectados pela linha sólida indicam a energia de formação para o sistema relaxado e os símbolos vazios conectados pela linha ponto-tracejada indicam a energia de formação considerando uma supercélula com comprimento  $2c_0$ . Os quadrados indicam a energia de formação para o  $C_N$  e os círculos para o  $C_{cation}$ . A linha pontilhada representa a energia de formação para o cristal.

as distâncias  $Ga - N$  originais. Neste caso a tensão introduzida na rede é pequena, já que o raio de covalência do  $N$  ( $0,75 \text{ \AA}$ ) e do  $C$  ( $0,77 \text{ \AA}$ ) são próximos.

O carbono no sítio do  $Ga$  em condições de crescimento rico em  $N$ , apresenta energia de formação mais alta,  $4,59 \text{ eV}$  para o nanofio e  $4,89 \text{ eV}$  para o cristal. Essa energia de formação é maior que a energia de formação do  $C_N$  nas mesmas condições de crescimento que é de  $3,98 \text{ eV}$ , sugerindo assim que, para o centro do nanofio o  $C_N$  apresenta uma preferência energética com relação aos  $C_{Ga}$ , mesmo em condições de crescimento rico em  $N$ . Para o  $C_{Ga}$  em comparação com o  $C_N$ , a tensão introduzida na rede é grande devido a uma diferença de aproximadamente 39% entre os raios de covalência do  $C$  ( $0,77 \text{ \AA}$ ) e do  $Ga$  ( $1,26 \text{ \AA}$ ). Após a otimização do sistema, o átomo substitucional de  $C$  faz quatro ligações  $C - N$  com seus vizinhos, com uma distância média de  $1,555 \text{ \AA}$  (20,6 % menor que as distâncias originais) e os próximos vizinhos possuem uma distância média de ligação de  $2,032 \text{ \AA}$  (3,8 % maior que as originais).

Analizamos também a energia de relaxação do sistema ( $E^{relax}$ ), a qual pode ser obtida fazendo  $E_{form}$  do sistema relaxado menos  $E_{form}$  do sistema sem relaxar. Para o cristal, obtemos que a energia de relaxação,  $E^{relax}$ , é de  $0,07 \text{ eV}$  para o  $C_N$ , desta forma, a redução na energia de formação devido a relaxação atômica para o  $C_N$  no cristal é pequena. Para o nanofio obtemos

$E^{relax}$  de 0,05 eV para a região do caroço (sítio F e G), já para os sítios da superfície (sítios I e J) podemos notar que ocorre um pequeno aumento na energia de relaxação e, conseqüentemente, uma diminuição na energia de formação. Para estes sítios da superfície, obtemos  $E^{relax}[C_N]$  e  $E_{form}[C_N]$  de 0,36 e 2,38 eV, respectivamente. Em contraste, o  $C_{Ga}$  apresenta um valor alto para a energia de relaxação, 2,1 eV para a região de caroço e aumenta mais para os sítios da superfície, chegando a 3,77 eV. Isto está relacionado ao fato que na superfície existe mais espaço para a relaxação dos átomos do que no centro. Este aumento na energia de relaxação ocasiona uma diminuição na energia de formação,  $E_{form}[C_{Ga}]$  reduz de 2,03 eV, ou seja, passa de 4,58 eV (região de caroço) para 2,55 eV nos sítios da superfície. Com a diminuição na energia de formação para o  $C_{Ga}$  nos sítios da superfície, não é mais observada a preferência energética para o  $C$  ocupar o sítio do  $N$ , como nos sítios do caroço, sendo que a diferença entre a energia de formação do  $C_N$  e  $C_{Ga}$  é de apenas 0,17 eV nos sítios da superfície.

Com relação à parte estrutural dos sítios da superfície, para o  $C_N$ , temos que o átomo substitucional de  $C$  realiza três ligações  $C - Ga$  com seus vizinhos com uma distância um pouco maior que no centro, 2,035 Å e uma ligação  $C - H$  de 1,099 Å com o hidrogênio que está saturando a superfície. As distâncias  $Ga - N$  dos primeiros vizinhos são praticamente as mesmas do centro (1,962 Å). Comparando com as distâncias de ligações  $Ga - N$  originais, obtemos que as distâncias  $C - Ga$  são 3,56% maiores, enquanto que, as distâncias  $Ga - N$  de primeiros vizinhos são apenas 0,06% maiores. Podemos notar que nos sítios de superfície (sítios I e J), o átomo de  $C$  está na borda do nanofio e tem mais espaço para relaxar em comparação com os sítios do centro do nanofio, sendo que o átomo de  $C$  desloca-se de 0,14 Å em relação a posição original (sistema pristina), para fora do nanofio, com os átomos vizinhos ao  $C$  permanecendo praticamente em suas posições originais (sistema pristina). Para o  $C_{Ga}$ , o átomo substitucional de  $C$  realiza três ligações  $C - N$  com os vizinhos de 1,507 Å e uma ligação  $C - H$  de 1,102 Å. As distâncias de ligação  $Ga - N$  dos primeiros vizinhos é de 2,059 Å. Para este caso, as distâncias de ligação  $C - N$  são 23,27% menores e as distâncias  $Ga - N$  de primeiros vizinhos são 5,08% maiores, quando comparadas com as distâncias  $Ga - N$  no sistemas pristina. Como podemos observar, nos sítios da superfície a relaxação da estrutura é maior se comparada com os sítios do centro do nanofio. Pois, como já mencionado, para o  $C_{Ga}$  a tensão introduzida na rede é grande e na superfície há mais espaço para a o sistema relaxar.

Os resultados obtidos nos permitem concluir que, (i) em condições de crescimento rico em  $Ga$ , vamos encontrar que a impureza substitucional ( $C_N$ ) deve estar uniformemente distribuída ao longo do diâmetro do nanofio, com uma concentração um pouco mais elevada nas proximidades da superfície; (ii) O  $C$  no sítio do  $Ga$  (rico em  $N$ ) deve segregar para a superfície do nanofio; (iii) Na condição estequiométrica é esperada a formação de  $C_N$  (quase) uniformemente distribuída ao longo do diâmetro do nanofio, assim como a maioria do  $C_{Ga}$  se concentrará nos sítios da superfície. Uma vez que as energias de formação do  $C_N$  e  $C_{Ga}$  são muito próximas na região da superfície, pode ocorrer um processo de auto-compensação, devido à transferência de elétrons do  $C_{Ga}$  para o  $C_N$ , dando origem a pares  $C_N - C_{Ga}$  energeticamente ionizados e

estáveis na superfície do nanofio.

Analisando agora as partes (b) e (c) da figura 4.6 podemos observar que de forma similar ao nanofio de  $GaN$ , na região do caroço, as impurezas de  $C_N$  e  $C_{cation}$  reproduzem as geometrias de equilíbrio e as energias de formação das suas respectivas fases cristalinas. Para os cristais de  $AlN$  e  $InN$ , em condições de crescimento rico em cátion, obtemos  $E_{form}[C_N] = 1,96$  e  $3,26$  eV, respectivamente, enquanto que em condições de crescimento rico em  $N$ ,  $E_{form}[C_{Al}] = 5,63$  eV e  $E_{form}[C_{In}] = 4,47$  eV. Estes resultados estão em acordo com outros trabalhos teóricos existentes na literatura (FIORENTINI, BERNARDINI e FARA, 1999; STAMPFL e VAN DE WALLE, 2002; RAMOS et al, 2002; DUAN e STAMPFL, 2009).

Em nanofios de  $AlN$ ,  $C_N$  possui energia de formação de  $2,14$  eV e energia de relaxação de aproximadamente  $0,24$  eV para a região de caroço, sendo que esta energia de relaxação aumenta para  $0,5$  eV na superfície, sítios I e J. Encontramos uma preferência energética de  $0,55$  eV para o carbono ocupar os sítios do nitrogênio na superfície, onde a energia de formação nestes sítios é de  $1,59$  eV. Com relação à geometria de equilíbrio, de forma similar ao nanofio de  $GaN$ , a tensão introduzida na rede é pequena, nos sítios da superfície, o átomo de  $C$  realiza três ligações  $C - Al$  com distância de  $2,01$  Å ( $5,2\%$  maior que as distâncias  $Al - N$  originais) e uma ligação  $C - H$  de  $1,10$  Å. As ligações de primeiros vizinhos são esticadas em torno de  $0,22\%$ . Para os sítios do caroço, encontramos que as distâncias de ligação  $C - Al$  são  $3,73\%$  maiores, e as distâncias  $Al - N$  de primeiros vizinhos são  $0,16\%$  maiores, quando comparadas com as distâncias  $Al - N$  no sistema pristina. Se compararmos estes valores de distância de ligação obtidos para o  $C_N$  em nanofios de  $AlN$  com os valores obtidos para o nanofios de  $GaN$ , podemos observar que o  $C_N$  apresenta uma relaxação maior no nanofio de  $AlN$  e isso também pode ser observado nas partes (a) e (b) da figura 4.6, onde a energia de relaxação do  $C_N$  é maior no nanofio de  $AlN$ .

Em contraste ao  $C_N$ , o  $C_{Al}$  apresenta  $E^{relax}$  de  $0,8$  eV na região de caroço do nanofio, que aumenta para  $3,3$  e  $3,1$  eV nos sítios D e E da superfície, respectivamente. Semelhantemente ao  $C_{Ga}$ , essa grande energia de relaxação pode promover uma segregação da impureza  $C_{Al}$  para a região da superfície do nanofio, onde a energia de formação diminui de  $5,82$  eV no sítio A para  $2,62$  eV no sítio D e  $2,89$  eV para o sítio E. Com relação a estrutura, igualmente ao  $C_{Ga}$ , a tensão introduzida na rede é grande, porém, um pouco menor que o  $C_{Ga}$ , pois o raio de covalência do  $Al$  ( $1,21$ Å) é menor que o raio de covalência do  $Ga$ . Para o sítio A no caroço as distâncias de ligação  $C - N$  são  $17,04\%$  menores e as distâncias  $Al - N$  de primeiros vizinhos são  $2,98\%$  maiores, quando comparadas com as distâncias  $Al - N$  no sistemas pristina. Já para o sítio D na superfície as distâncias  $Al - N$  de primeiros vizinhos são  $4,06\%$  maiores que as distâncias  $Al - N$  no sistema pristina. Neste caso, o átomo de  $C$  realiza duas ligações  $C - N$  com distância de  $1,45$  Å e uma ligação  $C - N$  fraca com distância de  $2,79$  Å, a ligação  $C - H$  é de  $1,08$  Å. Para o sítio E, não é observado este resultado, sendo que as três ligação  $C - N$  são, em média,  $1,50$  Å.

Os resultados da  $E_{form}[C_N]$  ao longo do diâmetro do nanofio, sugere que a preferên-

cia energética para os sítios da superfície é maior no nanofio de  $AlN$ , quando comparada com  $C_N$  em nanofios de  $GaN$ . Entretanto, em contraste ao nanofio de  $GaN$ , na condição estequiométrica, espera-se maior concentração de  $C_N$  na superfície do nanofio de  $AlN$ , em comparação com  $C_{Al}$ . A formação de  $C_N$  é mais provável que  $C_{Al}$  por 1,03 eV, mas, diferente da impureza de  $C$  em nanofios de  $GaN$ , não é esperado um processo de auto-compensação para impureza de  $C$  situados nos sítios da superfície de nanofios de  $AlN$ .

Para impurezas de  $C$  em nanofios de  $InN$ , figura 4.6 (c), similarmente aos outros sistemas,  $C_{In}$  estará concentrado principalmente nos sítios da superfície do nanofio. Com  $E^{relax}$  de 4,6 e 7,2 eV para os sítios de caroço e da superfície, respectivamente, sendo que a  $E_{form}[C_{In}]$  reduz de 3,63 eV no sítio A para 1,03 eV no sítio D. Enquanto isso, os resultados da  $E_{form}[C_N]$  indicam que a impureza  $C_N$  será distribuída uniformemente ao longo do diâmetro do nanofio, com 3,25 eV para o centro e 3,24 eV para a superfície do nanofio. Para este caso, a energia de relaxação pode ser desprezada no centro (0,04 eV) e é um pouco maior, 0,3 eV na superfície. No entanto, diferentemente dos outros sistema, no limite estequiometrico, a maioria dos átomos de  $C$  ocupará os sítios do cátion, em vez dos sítios do ânion, nas proximidades da superfície do nanofio de  $InN$ , enquanto que na região central podemos encontrar os dois sistemas,  $C_{In}$  e  $C_N$ , sugerindo a formação de pares ionizados  $C_N-C_{In}$  (auto-compensado) estáveis energeticamente na região do caroço do nanofio de  $InN$ , mas não nos sítios de superfície.

Na geometria de equilíbrio, as distâncias de ligação  $C - In$  são em média de 2,196 Å para os sítios do caroço e 2,24 Å para os sítios da superfície do nanofio, sendo que estas ligações são em torno de 0,7 e 2,5%, maiores que as distâncias  $In - N$  originais. A ligação  $C - H$  nos sítios da superfície é de 1,101 Å e os primeiros vizinhos apresentam distância de ligação 0,6 e 0,3% maiores para os sítios de caroço e superfície, respectivamente, que as distâncias originais. Em contraste, as distâncias de ligação  $C - N$  são reduzidas em 30,96% (28,28%) para os sítios da superfície (caroço) do nanofio. Esta grande redução é ocasionada pela diferença entre os raios de covalência do  $C$  e do  $In$  (1,44Å), onde a ligação  $C - N$  é em média de 1,561 Å (1,51 Å). A ligação  $C - H$  nos sítios da superfície é de 1,106 Å e os primeiros vizinhos tem suas ligações esticadas em torno de 5,49% (5,53%).

Apresentado os resultados das propriedades estruturais da impureza substitucional de  $C$  em nanofios de  $GaN$ ,  $AlN$  e  $InN$ , passaremos agora a analisar as propriedades eletrônicas. Na figura 4.7 nas partes (a)–(c) estão apresentadas as estruturas de bandas para a impureza de carbono para os três nanofios estudados e nas partes (d)–(f) a densidade de estados projetada (PDOS). Vamos considerar somente a configuração para o sistema  $C_N$  e  $C_{cation}$  mais estáveis energeticamente.

Como já apresentado, para o  $C_N$  em nanofios de  $GaN$  a configuração mais estável é nos sítios da superfície, sendo que a estrutura de bandas apresentada corresponde ao sítio I [figura 4.7(a)]. Analisando a estrutura de bandas, podemos ver um nível vazio spin down (dentro do gap do nanofio) situado a 0,55 eV acima do topo da banda de valência. A principal contribuição para o nível no gap, provém do átomo de  $C$  com uma pequena contribuição dos átomos de  $Ga$

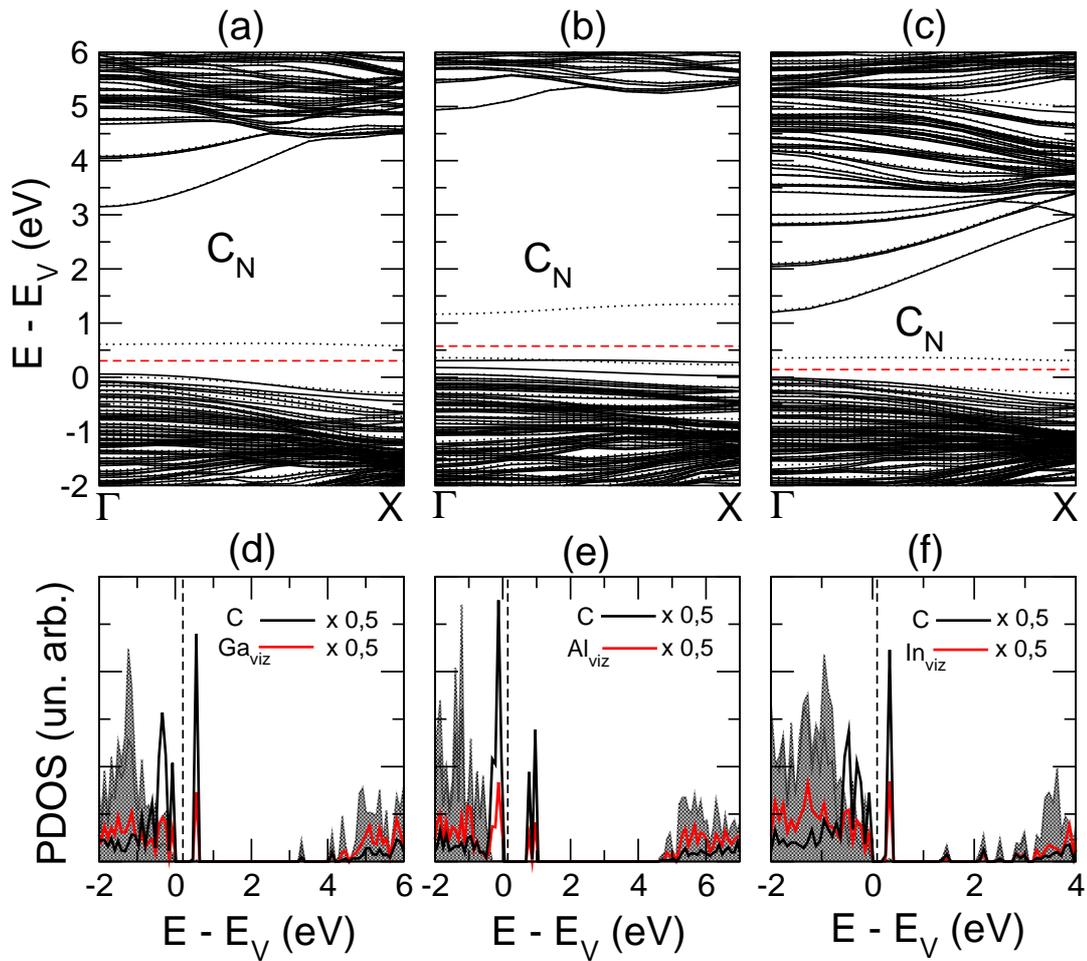


Figura 4.7: Estruturas de bandas para impureza substitucional de C no sítio de N para os nanofios, de GaN em (a), AlN em (b) e InN em (c). As linhas contínuas representam as subbandas de spin up, as linhas pontilhadas para spin down. Nas partes (d)–(f) são apresentadas as PDOS, onde a área sombreada abaixo da energia de Fermi representa a banda de valência e acima a banda de condução, a linha vermelha representa uma contribuição média dos primeiros vizinhos ao átomo de defeito para a PDOS e a linha preta a do C para a PDOS. A linha tracejada representa a energia de Fermi.

primeiros vizinhos, como pode ser observado na PDOS [figura 4.7(d)]. Na figura da PDOS, também podemos observar que o carbono está contribuindo aos níveis do topo da banda de valência.

Similarmente, para o nanofio de AlN [figura 4.7(b)] e InN [figura 4.7(c)], impurezas de C originam um nível vazio (spin down) a 0,86 e 0,36 eV, acima do topo da banda de valência. No entanto, para o nanofio de InN a impureza de C não tem uma preferência para ocupar os sítios da superfície como nos nanofios de GaN e AlN. Desta forma analisamos também a estrutura de bandas para a região do caroço (sítio F), onde o resultado obtido é similar ao obtido para o sítio I, com um nível vazio (spin down) localizado a 0,2 eV acima do topo da banda de valência. Como o resultado obtido é muito similar, a figura da estrutura de bandas não é apresentada neste trabalho. Como no nanofio de GaN, a principal contribuição para o nível vazio no gap provém da impureza de C, com uma pequena contribuição dos primeiros vizinhos

(Al para o nanofio de  $AlN$  e In para o nanofio de  $InN$ ) como pode ser observado na figura 4.7 (e) e (f), respectivamente. Para o  $AlN$ , podemos perceber que o carbono apresenta uma contribuição maior para o topo da banda de valência, se comparado com o  $GaN$  e o  $InN$ .

Analisando a densidade de carga para o nível vazio (spin down), apresentada na figura 4.8(b), podemos notar que os estados eletrônicos estão bem localizados sobre a impureza de C. Isso está em acordo com o caráter sem dispersão ao longo da direção  $\Gamma X$ , e com o resultado da PDOS, onde foi observado que a maior contribuição para o respectivo nível provém da impureza. Na figura 4.8 é apresentado o resultado apenas para o nanofio de  $GaN$ , pois para os nanofios de  $AlN$  e  $InN$  o resultado é similar, por esse motivo suas respectivas figuras da densidade de carga não serão apresentadas neste trabalho.

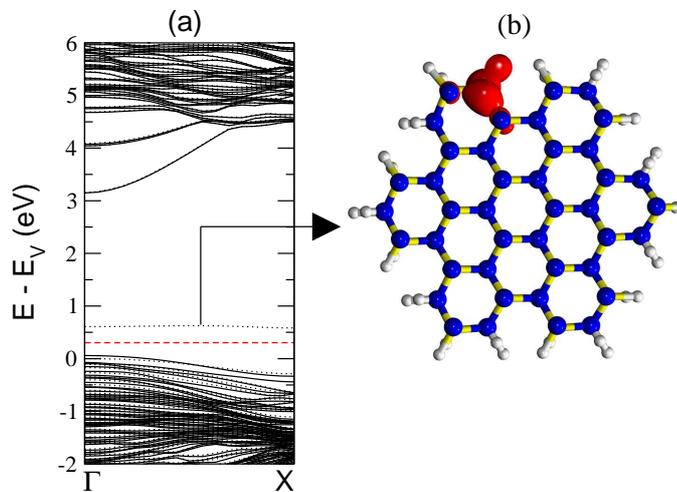


Figura 4.8: Estrutura de banda em (a) para o  $C_N$  na superfície para nanofios de GaN, as linhas contínuas representam os níveis up e as linhas pontilhadas os níveis down, a linha tracejada representa a energia de Fermi. Em (b) a figura da isosuperfície para a densidade de carga para o nível spin down vazio, com um isovalor de  $0,02 \text{ eV/\AA}^3$ .

Para o  $C_N$ , como já apresentado, observamos um resultado similar para os três nanofios. Por outro lado, para o  $C_{cation}$ , que também apresenta uma estabilidade maior na superfície do nanofio (sítio D), é possível observar uma diferença grande na figura da estrutura eletrônica. Para o  $C_{Ga}$  e  $C_{In}$  figura 4.9(a) e (c), respectivamente, obtemos níveis doadores rasos. A formação de níveis doadores rasos também é observada para o cristal de  $GaN$ ,  $AlN$  e  $InN$  quando a impureza de C ocupar o sítio do cátion, bem como para o  $C_{cation}$  ocupando os sítios do caroço dos nanofios (menos estável energeticamente). É passível de observação que para o  $C_{In}$  o nível doador apresenta uma dispersão grande de energia ao longo da direção  $\Gamma X$ . Isto ocorre devido a interação eletrônica entre a impureza  $C_{In}$  e sua imagem (devido a aproximação de supercélula). Em contraste, o  $C_{Al}$  na superfície do nanofio, não possui níveis doadores rasos, mas é possível observar um nível ocupado com spin up e um nível vazio com spin down ambos localizados no gap.

Fazendo uma análise da PDOS para o  $C_{Al}$  (fig. 4.9 (e)) podemos observar que a principal

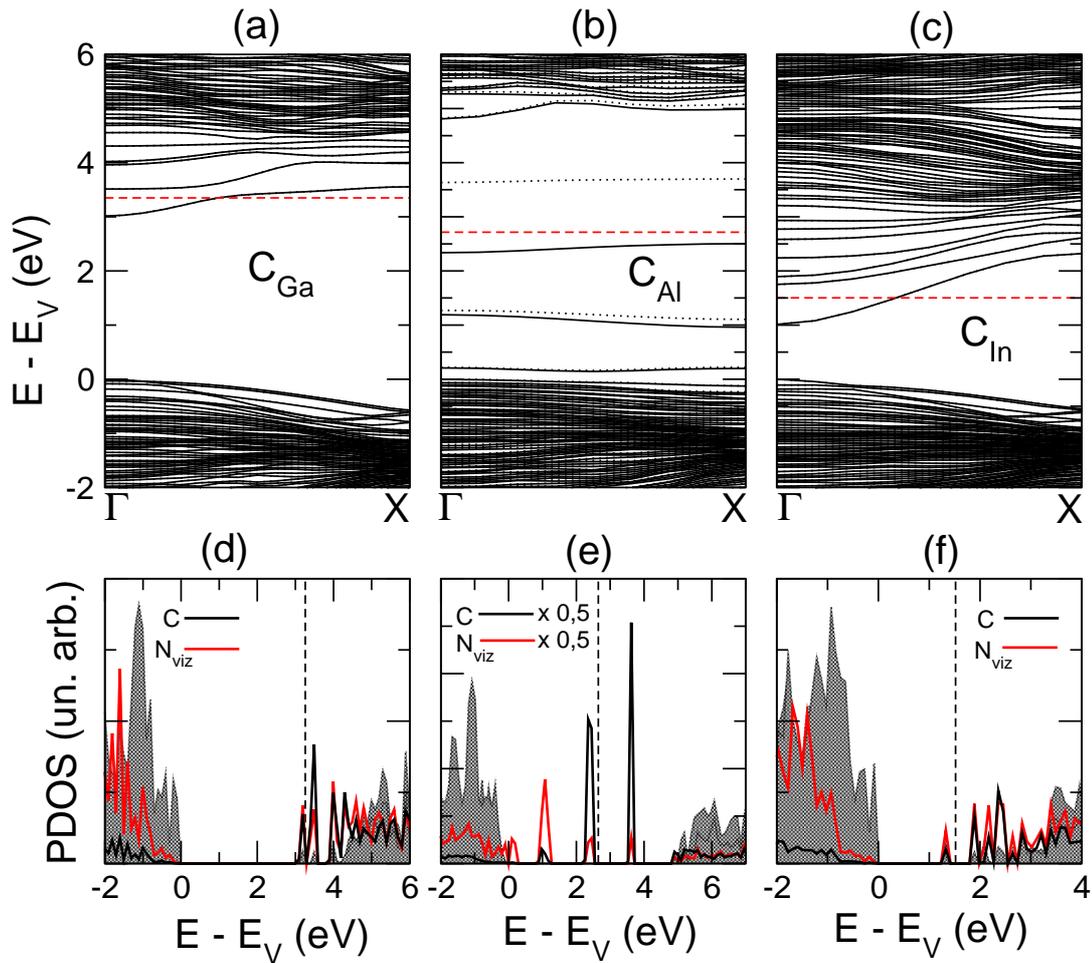


Figura 4.9: Estruturas de bandas para impureza substitucional de C no sítio do cátion para os nanofios, de GaN em (a), AlN em (b) e InN em (c), as linhas contínuas representam as subbandas de spin up, as linhas pontilhadas para spin down. Nas partes (d)–(f) é apresentado a PDOS, onde a área sombreada abaixo da energia de Fermi representa a banda de valência e acima a banda de condução, a linha vermelha representa uma contribuição média dos primeiros vizinhos ao átomo de defeito para a PDOS e a linha preta a do C para a PDOS. A linha tracejada representa a energia de Fermi.

contribuição para estes dois níveis provém do C. Este resultado também é observado na figura 4.10, onde podemos ver claramente que os níveis com spin down e com spin up (fig.4.10(c) e (d)) estão principalmente localizados sobre a impureza de C com uma pequena contribuição dos primeiros vizinhos. Analisando também o nível com energia de 1,2 eV acima do topo da banda de valência, na figura da PDOS (fig.4.9 (e)) podemos ver que o mesmo provém dos átomos de N primeiros vizinhos. No entanto, a curva na PDOS representa uma média de todos os N primeiros vizinhos ao átomo de C, mas ao analisar a figura da densidade de carga (fig. 4.10 (a)) podemos ver que a principal contribuição para este nível provém do átomo de N que está na superfície passivado e apresenta uma ligação fraca como o átomo de C, pois a distância de ligação C – N é de 2,79 Å, sendo que a distância média dos demais N ao C é de 1,45 Å, como já mencionado. Apresentados os resultados estruturais e eletrônicos obtidos

para a impureza substitucional de  $C$  em nanofios de  $GaN$ ,  $AlN$  e  $InN$ , passaremos agora a apresentar os resultados obtidos para impurezas substitucionais de  $Ge$  e  $Si$ .

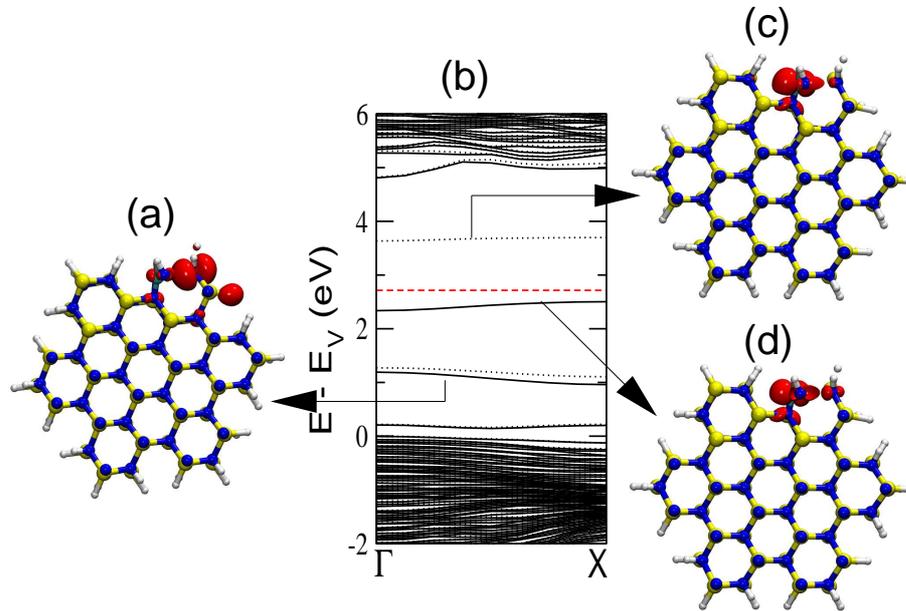


Figura 4.10: Densidade de carga em (a), (c) e (d) para os níveis de energia indicados em (b). As linhas contínuas representam as subbandas de spin up, as linhas pontilhadas para spin down e a linha tracejada representa a energia de fermi.

#### 4.4.2 Impureza substitucional de Ge e Si

Na figura 4.11(a)-(c) estão apresentados os gráficos da energia de formação em função da posição ao longo do diâmetro para a impureza de  $Ge$  em nanofios de  $GaN$ ,  $AlN$  e  $InN$ , respectivamente. Similarmente a impureza de carbono apresentada na subseção anterior, as energias de formação para impureza de  $Ge$  na região do caroço dos nanofios são muito próximas às obtidas para as suas contrapartes cristalinas. Analisando primeiramente a parte (a) da figura 4.11, podemos observar que em condições de crescimento rico em  $Ga$ ,  $Ge_{Ga}$  é mais estável que  $Ge_N$  na região do caroço do nanofio, por 1,38 eV, onde  $E_{form}[Ge_{Ga}] = 0,93$  eV. Neste caso a tensão introduzida na rede pela formação do  $Ge_{Ga}$  é pequena, já que o raio de covalência do  $Ge$  (1,22 Å) e do  $Ga$  (1,26 Å) são muito próximos e assim, as energias de relaxação para o  $Ge_{Ga}$  são quase desprezíveis nos sítios do centro do nanofio e aumenta para 0,26 e 0,47 eV nos sítios D e E, respectivamente. Na verdade, na geometria de equilíbrio, as distâncias de ligação  $Ge - N$  são praticamente as mesmas no sítio do caroço (sítio A) e da superfície (sítio D), 1,92 Å e 1,91 Å, sendo que estas distâncias são 1,97% e 2,93% menores que as distâncias  $Ga - N$  no sistema pristina, respectivamente. As distâncias de ligação  $Ga - N$  de primeiros vizinhos são

aumentadas de 1,6% para o sítio A e 2,4% para o sítio D e para o caso dos sítios da superfície do nanofio a distância de ligação  $Ge - H$  é em torno de 1,56 Å.

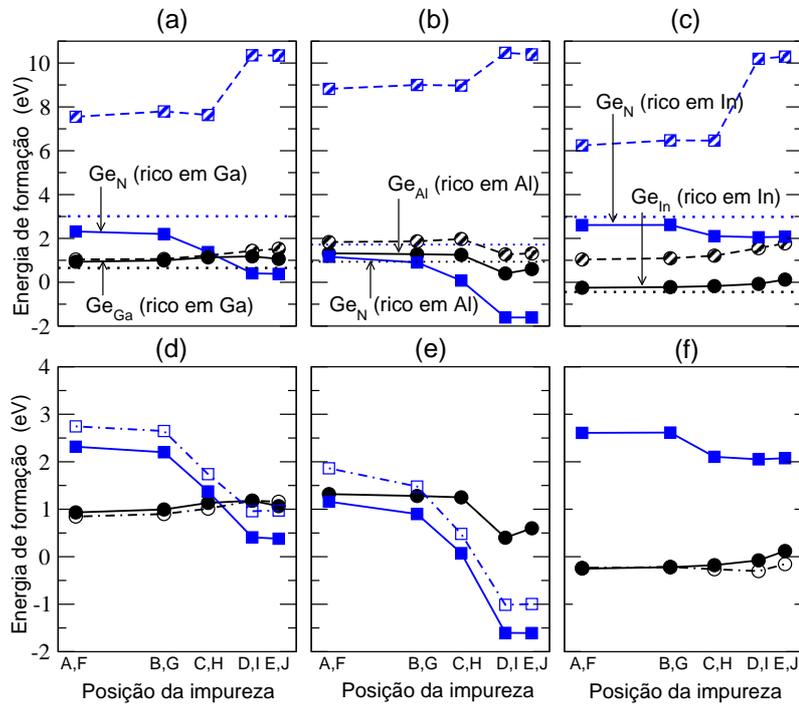


Figura 4.11: Energia de formação em função da posição da impureza para o germanio. Em (a) para o GaN, em (b) para o AlN e em (c) para o InN. Nas partes (e)–(f) apresenta-se a comparação entre a energia de formação para uma e duas células unitárias para o GaN, AlN e InN, respectivamente. Os símbolos achurados conectados pela linha tracejada indicam a energia de formação para o sistema não relaxado, os símbolos cheios conectados pela linha sólida indicam a energia de formação para o sistema relaxado e os símbolos vazios conectados pela linha ponto-tracejada indicam a energia de formação considerando uma supercélula com comprimento  $2c_0$ . Os quadrados indicam a energia de formação para a  $Ge_N$  e os círculos para o  $Ge_{cation}$ . A linha pontilhada representa a energia de formação para o cristal

Podemos perceber também que há uma pequena preferência energética de 0,25 eV para o  $Ge_{Ga}$  ocupar sítios no interior do nanofio, em comparação com  $Ge_{Ga}$  nos sítios na superfície do nanofio, onde a energia de formação do  $Ge_{Ga}$  é de 1,18 eV. Em contraste,  $Ge_N$  prefere se agregar nos sítios da superfície do nanofio. A energia de relaxação aumenta de 5,20 (sítio F) até 9,97 eV nos sítios I e J. Nos sítios do caroço  $Ge_{Ga}$  é mais estável que  $Ge_N$  como mencionado anteriormente, no entanto, em consequência da relaxação atômica nos sítios da superfície do nanofio, este último se torna mais estável por 0,7 eV onde a energia de formação para o  $Ge_N$  baixa de 2,32 eV (sítio F) para 0,38 eV (sítio I e J). Para este caso a tensão introduzida na rede é grande devido à diferença entre o raio de covalência do  $N$  e do  $Ge$ . As distâncias de ligação  $Ge - Ga$  são, em média, de 2,53 Å, sendo 28,71% maior que as distâncias  $Ga - N$  originais. As distâncias  $Ga - N$  de primeiros vizinhos aumenta de apenas 0,2%, pois os sítios da superfície têm mais espaço para a relaxação da impureza, onde o átomo de  $Ge$  se desloca de 0,82 Å para fora do nanofio em relação a posição inicial (sem relaxar). A distância  $Ge - H$  é em torno de 1,52 Å. Para o sítio do caroço (sítio F) as distâncias  $Ge - Ga$  são de 2,28 Å (16,5% maiores

que as distâncias  $Ga - N$  originais) e as distâncias de primeiros vizinhos é de 1,95 Å (apenas 0,19% maiores que as distâncias  $Ga - N$  originais).

Para a impureza de  $Ge$  em nanofios de  $AlN$ , fig. 4.11(b), encontramos um cenário um pouco diferente. Em condições de crescimento rico em  $Al$ , há uma preferência energética, de 0,92 eV, para a formação de  $Ge_{Al}$  nos sítios perto da superfície (sítio D) quando comparado com os sítios centrais. Sendo que a energia de formação do  $Ge_{Al}$  no sítio D é de 0,4 eV. Entretanto, similar ao nanofio de  $GaN$ , a impureza de  $Ge_N$  vai ocupar principalmente os sítios da superfície (I e J), ou seja, mais átomos de  $Ge$  vão estar localizados nos sítios da superfície do que nos sítios centrais. A energia de formação do  $Ge_N$  na superfície reduz de 2,77 eV quando comparado com os sítios centrais, onde encontramos na superfície  $E_{form}[Ge_N] = -1,61$  eV. A energia de relaxação neste caso, é maior do que  $Ge_N$  em nanofios de  $GaN$ , onde a energia varia de 7,67 eV para o sítio do centro até 12,07 eV para os sítios da superfície. Consequentemente, a relaxação estrutural também é um pouco maior que no nanofio de  $GaN$ , onde as distâncias de ligação  $Ge - Al$  são, em média, de 2,56 Å (33,8% maior) e o átomo de  $Ge$  desloca-se de 0,91 Å para fora do nanofio, em relação a posição inicial (sem relaxar). As distâncias de ligação  $Al - N$  de primeiros vizinhos aumentam de apenas 0,02%. Para o sítio do centro as distâncias  $Ge - Al$  são esticadas em 23,24% e as distâncias  $Al - N$  de primeiros vizinhos são contraídas em 1,23%, quando comparadas com as distâncias  $Al - N$  do sistema pristina. Para o  $Ge_N$  a tensão introduzida na rede é grande se comparada com o  $Ge_{Al}$ , onde para o sítio do caroço (sítio A) as distâncias de ligação  $Ge - N$  são esticadas em 8,43% e as distâncias de primeiros vizinhos contraídas em 0,53%. Para o sítio da superfície (sítio D) as distâncias  $Ge - N$  e de primeiros vizinhos são esticadas em 8,49% e 0,3%, respectivamente, quando comparadas com as distâncias  $Al - N$  no sistemas pristina.

Em contraste,  $Ge_{In}$  é a configuração mais provável para as impurezas de  $Ge$  em nanofios de  $InN$ , fig.4.11(c). A energia de relaxação varia de 1,3 eV para o centro até 1,65 eV na superfície do nanofio, no entanto, o cálculo da energia de formação nos mostra que os sítios do caroço do nanofio são mais estáveis que os da superfície por 0,37 eV, com  $E_{form}[Ge_{In}] = -0,25$  eV. Nos sítios do centro (superfície),  $Ge_{In}$  é mais estável que  $Ge_N$  por 2,86 eV (1,93 eV). Com relação a estrutura, para o sítio do caroço (superfície) as distâncias de ligação  $Ge - N$  são, em média, de 1,92 Å (1,90 Å), sendo 11,66% (13,31%) menores que as distâncias originais e os primeiros vizinhos tem suas ligações aumentadas em 2,14% (3,24%).

Agora, examinemos a energia de formação para a impureza de  $Si$  ao longo do diâmetro dos nanofios de  $GaN$ ,  $AlN$  e  $InN$ . Nossos resultados estão resumidos na figura 4.12, indicando que a impureza  $Si_{cation}$  vai apresentar distribuição quase uniforme ao longo dos três nanofios estudados. Para o nanofio de  $GaN$  observamos a maior diferença entre a energia de formação da impureza  $Si_{Ga}$  nos sítios do caroço e da superfície do nanofio, com uma preferência energética (de 0,75 eV) para os sítios do caroço, fig. 4.12(a), com  $E_{form}[Si_{Ga}] = 1,45$  eV. Similar ao  $Ge_N$  há uma preferência energética (de 2,1 eV) para o  $Si_N$  nos sítios da superfície do nanofio, com  $E_{form}[Si_N] = 2,8$  eV, regida pela energia de relaxação. As energias de relaxação são

maiores nas proximidades da superfície do nanofio, quando comparado com aqueles que estão no sítio do caroço. Nossos resultados para a energia de formação, nos permitem inferir que a maioria das impurezas de  $Si_{Ga}$  irão ocupar os sítios internos do nanofio. Entretanto, os que estão situados nos sítios da superfície podem ocupar os sítios do  $Ga$  ou  $N$ , sendo que a diferença entre a energia de formação destes sítios é de 0,62 eV, dando origem a um par auto-compensado  $Si_{Ga}-Si_N$ .

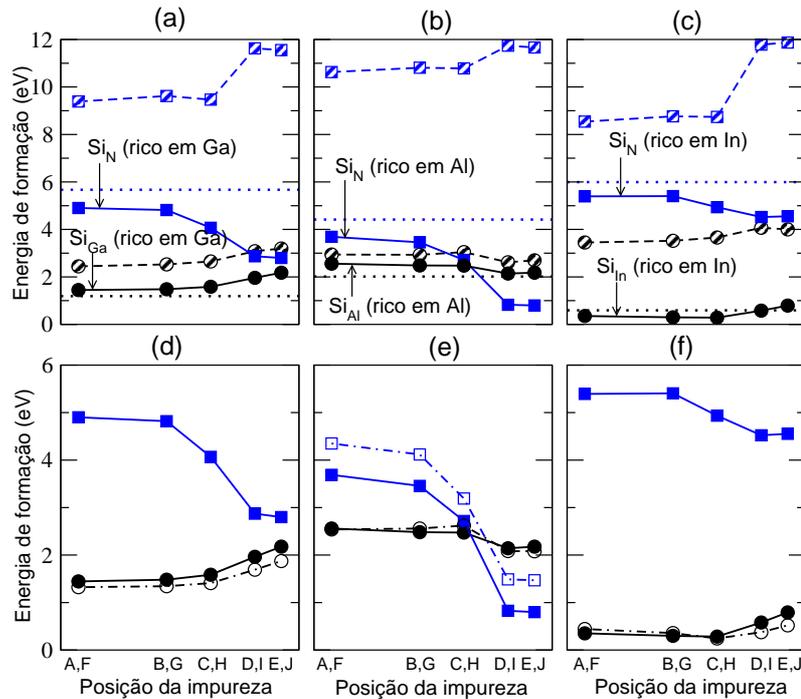


Figura 4.12: Energia de formação em função da posição da impureza para o silício. Em (a) para o GaN, em (b) para o AlN e em (c) para o InN. Nas partes (d)–(f) apresenta-se a comparação entre a energia de formação para uma e duas células unitárias para o GaN, AlN e InN, respectivamente. Os símbolos achurados conectados pela linha tracejada indicam a energia de formação para o sistema não relaxado, os símbolos cheios conectados pela linha sólida indicam a energia de formação para o sistema relaxado e os símbolos vazios conectados pela linha ponto-tracejada indicam a energia de formação considerando uma supercélula com comprimento  $2c_0$ . Os quadrados indicam a energia de formação para o  $Si_N$  e os círculos para o  $Si_{cation}$ . A linha pontilhada representa a energia de formação para o cristal

Analisando a parte estrutural, como a diferença entre o raio de covalência do  $Si$  e do  $Ga$  é de 0,15 Å, ou seja, maior que a diferença entre o raio de covalência do  $Ge$  e do  $Ga$  (0,04 Å), a tensão introduzida na rede para o  $Si_{Ga}$  é maior se comparada com a tensão introduzida para o  $Ge_{Ga}$ . As distâncias de ligação  $Si-N$  para o sítio A (sítio D) são em média de 1,79 Å (1,77 Å), correspondendo a uma contração de 8,57% (10,22%) e os primeiros vizinhos tem suas ligação esticadas em 3,06% (3,62%), quando comparadas com as distâncias  $Ga-N$  no sistema pristina. Para o  $Si_N$  o resultado obtido é similar ao resultado obtido para o  $Ge_N$ , onde para o sítio I (sítio F) as distâncias  $Si-Ga$  são em média de 2,5 Å (2,31 Å). Comparando com as distâncias  $Ga-N$  do sistema pristina, estas distâncias  $Si-Ga$  são esticadas em 27,42% (17,67%) e as distâncias  $Ga-N$  de primeiros vizinhos são esticadas em apenas 0,33% (0,32%). Nos sítios

da superfície o átomo de  $Si$  se desloca de  $0,85 \text{ \AA}$  para fora do nanofio, comparando-se com a posição inicial (sistema sem relaxar).

Tais pares  $Si_{Ga}-Si_N$  não são esperados para nanofios de  $AlN$  e  $InN$ . Para nanofios de  $AlN$  podemos encontrar  $Si_{Al}$  na região do caroço do nanofio com  $E_{form}[Si_{Al}] = 2,56 \text{ eV}$ , enquanto nos sítios da superfície, a formação de  $Si_N$  se torna mais provável, com  $E_{form}[C_N] = 0,82 \text{ eV}$ . Similar ao que foi observado para a impureza de  $Ge$  em nanofios de  $InN$ , não é esperado a formação de  $Si_N$  em nanofios de  $InN$ , isto é,  $Si_{In}$  é mais estável ao longo do diâmetro do nanofio, com  $E_{form}[Si_{In}] = 0,35 \text{ eV}$  ( $0,79 \text{ eV}$ ) para o caroço (superfície) do nanofio. Com relação a parte estrutural, no nanofio de  $InN$ , temos que o  $Si_{In}$ , como o  $Si_{Ga}$ , introduz uma tensão maior na rede que o  $Ge_{In}$ , onde as distâncias de ligação  $Si - N$  para o sítio A (sítio D) são em média de  $1,81 \text{ \AA}$  ( $1,77 \text{ \AA}$ ), sendo que estas distâncias são comprimidas em  $17,01\%$  ( $19,12\%$ ) e as distâncias de primeiros vizinhos são esticadas em  $3,62\%$  ( $3,88\%$ ), quando comparadas com as distâncias  $In - N$  do sistemas pristina. Para o nanofio de  $AlN$ , o  $Si_{Al}$  introduz uma tensão um pouco menor que o  $Ge_{Al}$ , onde as distâncias de ligação  $Si - N$  para o sítio A (sítio D) são em média de  $1,79 \text{ \AA}$  ( $1,81 \text{ \AA}$ ), sendo estas contraídas em  $5,92\%$  ( $5,37\%$ ) e as distâncias de primeiros vizinhos são esticadas em  $2,2 \%$  ( $2,44\%$ ), quando comparadas com as distâncias  $Al - N$  no sistema pristina. Para o  $Si_N$  em nanofios de  $AlN$ , a relaxação estrutural é similar ao  $Ge_N$ .

Na figura 4.13 partes (a)-(c) estão apresentadas as estruturas de bandas e nas partes (d)-(f) as respectivas PDOS para a impureza de  $Ge$  no sítio do  $N$  na superfície do nanofio (sítio mais estável) para nanofios de  $GaN$ ,  $AlN$  e  $InN$ , respectivamente. Na figura 4.13 apresentamos apenas a estrutura de bandas e PDOS para o  $Ge_N$ , pois o resultado obtido para impurezas substitucionais de  $Si$  e  $Ge$  é muito similar. Desta forma, optamos por apresentar os resultados eletrônicos para o  $Ge$  no sítio do  $N$  e para o  $Si$  no sítio do cátion.  $Si_N$  e  $Ge_N$  dão origem a quatro níveis de spin (dois up e dois down) profundos dentro do gap, como pode ser observado para  $Ge_N$  na figura 4.13(d)-(f) para nanofios de  $GaN$ ,  $AlN$  e  $InN$ , respectivamente. Três destes níveis estão ocupados (dois up e um down) e um (down) está vazio, levando o sistema a um spin total diferente de zero. Estes estados de spin são níveis eletrônicos quase sem dispersão e a análise da densidade de carga revela que estes estados eletrônicos estão localizados em torno do sítio do defeito. Este resultado também pode ser observado na figura da PDOS (fig. 4.13 (d)-(f)), onde a principal contribuição para estes níveis provém do átomo de  $Ge$  com uma pequena contribuição dos primeiros vizinhos.

A figura 4.14 mostra a estrutura de bandas para a impureza de  $Si$  no sítio do cátion para o caroço do nanofio, onde podemos observar que os sistemas apresentam propriedades de semiconductor do tipo n (doador). O nível doador raso apresenta uma grande dispersão de energia devido á aproximação de supercélula utilizada nos cálculos. Isto é, devido as condições periódicas de contorno, há uma interação eletrônica entre as impurezas ao longo da direção de crescimento do nanofio (direção  $\Gamma X$ ). Como já foi mencionado na seção de métodos utilizados para a realização dos cálculos, utilizamos uma supercélula pequena com 120 átomos e uma

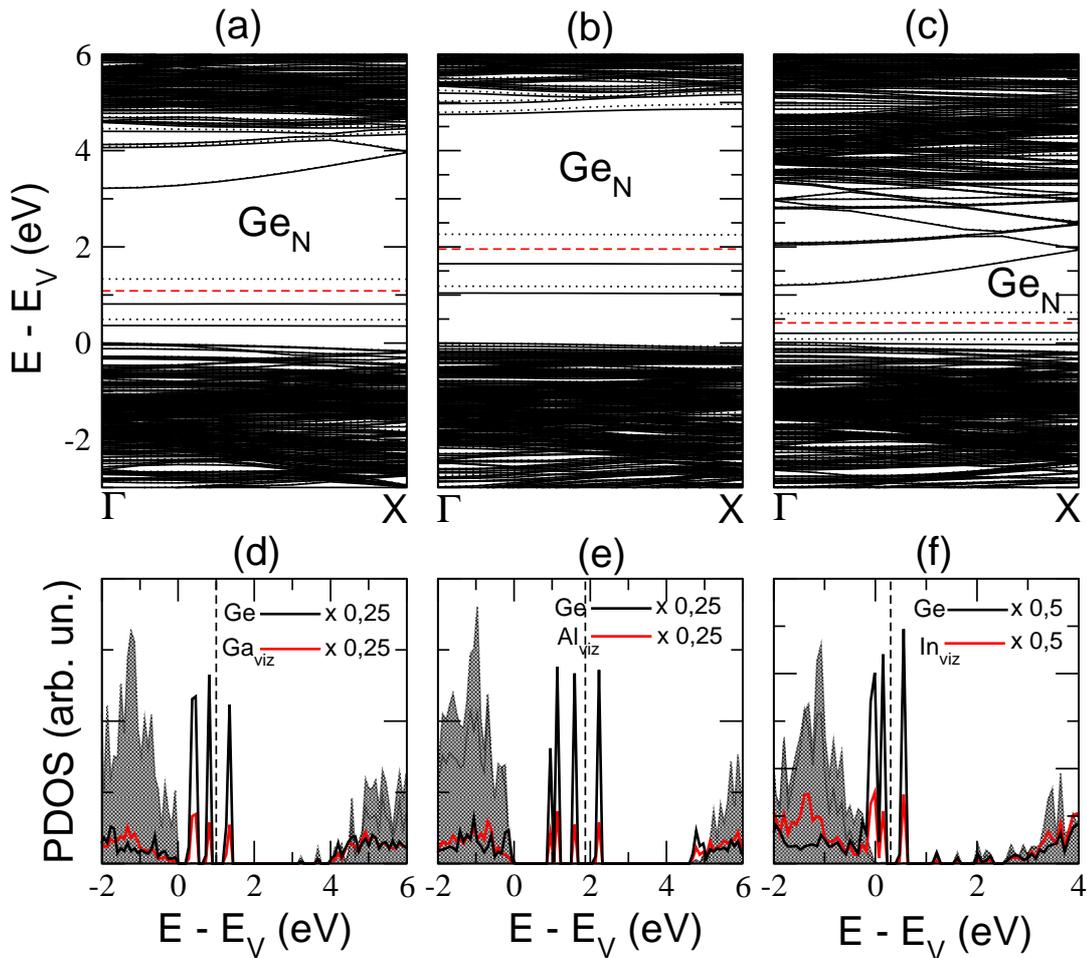


Figura 4.13: Estruturas de bandas para impureza substitucional de Ge no sítio de N para os nanofios de GaN em (a), AlN em (b) e InN em (c). As linhas contínuas representam as subbandas de spin up, as linhas pontilhadas para spin down. Nas partes (d)–(f) são apresentadas as PDOS, onde a área sombreada abaixo da energia de Fermi representa a banda de valência e acima a banda de condução, a linha vermelha representa uma contribuição média dos primeiros vizinhos ao átomo de defeito para a PDOS e a linha preta a do Ge para a PDOS. A linha tracejada representa a energia de Fermi.

grande com 240 átomos para analisar a interação entre o defeito e suas imagens. Quando ocorre a interação entre o defeito e suas imagens é observado uma dispersão de energia nos níveis de defeito, quanto maior é a interação maior é a dispersão. Neste trabalho para a supercélula grande (pequena) a interação entre o defeito e suas imagens induz uma dispersão de energia de 0,75 (1,37), 0,39 (0,47), 0,73 (1,70) eV, para  $Si_{Ga}$ ,  $Si_{Al}$  e  $Si_{In}$ , respectivamente.

Na figura 4.14(a)-(c) são apresentadas as estruturas de bandas apenas para o  $Si_{cation}$ , pois, como já mencionado anteriormente, propriedades similares são observadas para o  $Ge_{Ga}$  e  $Ge_{In}$  nos sítios do caroço do nanofio de  $GaN$  e  $InN$ . Encontramos uma dispersão de energia de 0,66 (1,33), 0,74 (1,74) eV para o  $Ge_{Ga}$  e  $Ge_{In}$ , respectivamente. No entanto, para o  $Ge_{Al}$  na posição do caroço do nanofio de  $AlN$ , obtemos um resultado diferente do  $Si_{Al}$ . Na figura 4.15 (a) está apresentada a estrutura de bandas do  $Ge_{Al}$  para o sítio do caroço, onde podemos observar dois níveis eletrônicos dentro do gap, praticamente sem dispersão (estados

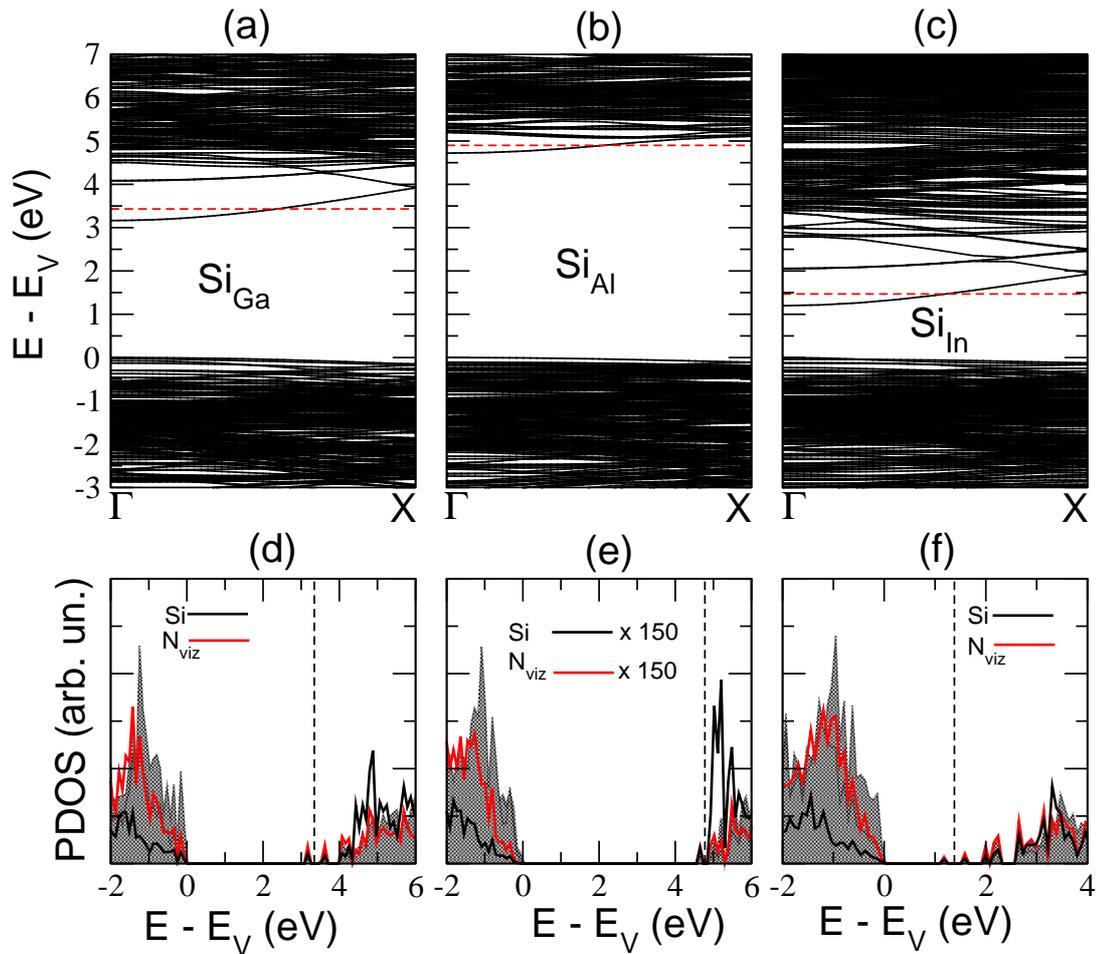


Figura 4.14: Estruturas de bandas para impureza substitucional de Si no sítio do cátion para os nanofios, de GaN em (a), AlN em (b) e InN em (c), as linhas contínuas representam as subbandas de spin up, as linhas pontilhadas para spin down. Nas partes (d)–(f) são apresentadas as PDOS, onde a área sombreada abaixo da energia de Fermi representa a banda de valência e acima a banda de condução, a linha vermelha representa uma contribuição média dos primeiros vizinhos ao átomo de defeito para a PDOS e a linha preta a do Si para a PDOS. A linha tracejada representa a energia de Fermi.

localizados), com uma separação de spin de aproximadamente 0,35 eV. O estado de spin up está ocupado (*HOMO*) enquanto o spin down está vazio (*LUMO*). Analisando a PDOS (fig. 4.15 (b)) podemos concluir que estes dois níveis provêm principalmente do átomo de *Ge* com uma contribuição menor dos átomos de *N* primeiros vizinhos, sendo que o átomo de *Ge* contribui também para níveis no fundo da banda de condução. O resultado observado na estrutura de bandas e na PDOS é reforçado pelas figuras da densidade de carga (fig.4.15 (c) e (d)), onde os estados *HOMO* e *LUMO* estão bem localizados principalmente em torno da impureza (*Ge*) e seus primeiros vizinhos em menor proporção.

Após estudar as propriedades estruturais e eletrônicas de nanofios de *GaN*, *AlN* e *InN* quando impurezas substitucionais estão presentes, passaremos a estudar nanofios formados por AlN/GaN.

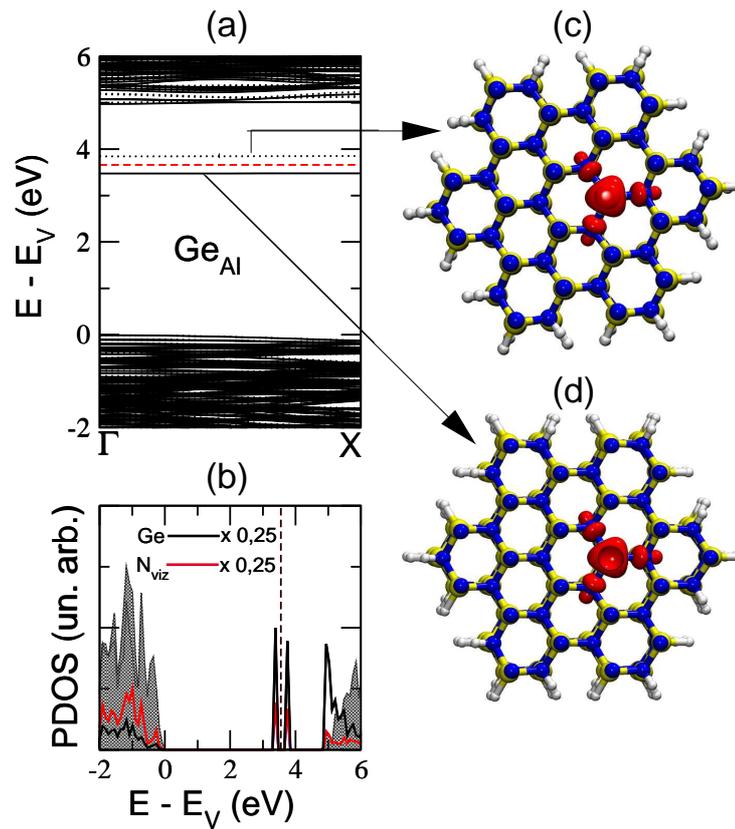


Figura 4.15: (a) Estrutura de banda para impureza substitucional de Ge no sítio do caroço de Al para os nanofios de AlN. As linhas contínuas representam as subbandas de spin up, as linhas pontilhadas para spin down e a linha tracejada representa a energia de Fermi. Em (b) mostramos a PDOS, sendo a linha preta a PDOS do Ge e a linha vermelha a PDOS média dos N primeiros vizinhos. Em (c) e (d) mostramos a figura da isosuperfície para a densidade de carga spin down e spin up, respectivamente, sendo que os estados estão representados em vermelho com um isovalor de  $0,022 \text{ eV/\text{Å}^3}$ .

## 4.5 Heteroestruturas AlN/GaN

Utilizamos os resultados obtidos para nanofios, para construir (ao menos teoricamente) heteroestruturas de nanofios. As heteroestruturas formadas são compostas por *GaN* e *AlN*, como mostra a figura 4.16.

Vamos calcular o *Band offset* destes nanofios e analisar como o *band offset* varia com o diâmetro do nanofio. Os cálculos foram realizados para heteroestruturas de nanofios na fase *wurtzita* e também na fase *zinc blende*, pois as duas fases destas nanoestruturas são obtidas nos processos de síntese. Assim podemos analisar se a variação do *band offset* com o diâmetro do nanofio é similar para as duas fases ou completamente diferente. Para realizar este cálculo vamos utilizar a metodologia já descrita no capítulo 2, com um procedimento para a realização dos cálculos similar ao usado para estudar os nanofios já apresentados neste trabalho, com a diferença que para esse cálculos utilizamos o método PAW no lugar do pseudopotencial. Esta mudança foi feita pois para calcular o *Band offset* vamos utilizar as energias dos estados de caroço e o método PAW fornece estas energias.

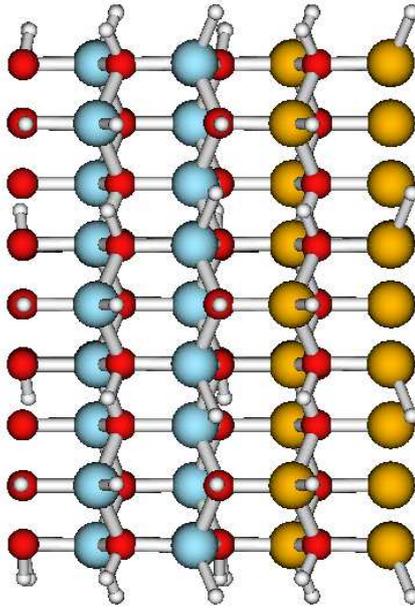


Figura 4.16: Heteroestrutura formada por um nanofio  $AlN/GaN$ . As esferas amarelas representam os átomos de  $Ga$ , as azuis os átomos de  $Al$ , as vermelhas os átomos de  $N$  e as brancas os átomos de  $H$ .

Para calcular o VBO (*valence band offset*) podemos usar a equação,

$$E_{off} = [E_v - E_C]_{GaN} - [E_v - E_C]_{AlN} + [E_{CGaN} - E_{CAlN}]_{heteroestrutura}, \quad (4.13)$$

onde  $E_v$  é a energia correspondente ao topo da banda de valência e  $E_C$  é a energia dos estados de caroço 1s. O primeiro termo representa a diferença destes valores para o nanofio de  $GaN$  puro, no segundo termo a diferença dos valores para o nanofio de  $AlN$  puro e o terceiro termo é a diferença entre a energia dos estados 1s do  $GaN$  e do  $AlN$  na heteroestrutura, tomados longe da junção. O valor de  $E_C$  é tomado como sendo o valor médio dos estados 1s do cátion e 1s do ânion. Para calcular o CBO (*conduction band offset*) o procedimento é similar ao apresentado para calcular o VBO, trocando apenas  $E_v$  por  $E_c$  na equação 4.13, sendo  $E_c$  a energia correspondente ao fundo da banda de condução. Este procedimento para calcular o CBO é similar ao procedimento apresentado na introdução, com a diferença que a média do potencial eletrostático, utilizado como nível de referência, é substituído pela energia dos níveis 1s de caroço.

Inicialmente calculamos o VBO para a heteroestruturas na fase cristalina, para comparar com valores existentes na literatura. Para o cristal na fase wurtzita o VBO é de 1,04 eV e para a fase blenda de zinco é de 0,85 eV. O *band offset* para heteroestruturas cristalinas de  $GaN/AlN$  já foi obtido através de cálculos teóricos (COCIORVA, AULBUR e WILKINS, 2002; BERNARDINI e FIORENTINI, 1998; MIETZE, et. al., 2011) e também experimentalmente (KING, et. al., 1998; MARTIN, et. al., 1996; WALDROP e GRANT, 1996). No

entanto o valor obtido para o VBO e CBO é dependente do substrato utilizado para sintetizar a estrutura, pois esta influência no parâmetro de rede da estrutura, uma variação de 3% no parâmetro de rede do substrato pode ocasionar uma mudança de 0,5 eV no *band offset*. Desta forma, os valores obtidos experimentalmente para o VBO variam de 0,5 até 1,36 eV. Cociorva e colaboradores apresentam em seu trabalho que os valores do VBO e do CBO podem variar de 1,3 eV até 0,8 eV e de 1,5 eV até 1,78 eV, respectivamente, dependendo do parâmetro de rede de equilíbrio utilizado no cálculo. No caso particular deste trabalho o parâmetro de rede varia de 3,08 Å até 3,19 Å. Além do cristal, o *band offset* também foi obtido, através de cálculos teóricos, para nanotubos formados por heteroestruturas  $GaN/Al_xGa_{1-x}N$ , Almeida e colaboradores (ALMEIDA, KAR e PIQUINI, 2010) mostram que para  $x = 1$  o valor encontrado para o VBO foi de 0,18 eV e para o CBO eles obtiveram 1,22 eV, sendo que para o CBO é feita correção de acordo com o esquema de mudança rígida.

Como apresentado no parágrafo acima, os valores para o VBO podem apresentar grande diferença se comparados com alguns trabalhos e ser muito próximo se comparados com outros trabalhos. Cociorva, Aulbur e Wilkins (2002) com um método similar ao utilizado neste trabalho, encontram que o VBO para heteroestruturas  $AlN/GaN$  na fase *wurtzita* é de 1,07 eV, sendo que, para a fase *zinc blende* Su-Huai e Alex Zunger (1998), encontraram um valor de 0,84 eV, muito próximos aos encontrados neste trabalho. No entanto, nosso objetivo é analisar como o VBO varia com o diâmetro do nanofio.

Para calcular o VBO de nanofios formados por heteroestruturas de  $GaN/AlN$  vamos utilizar nanofios com diâmetros que variam de 0,99 nm até 2,7 nm e 0,75 nm até 2,2 nm para nanofios na estrutura da *wurtzita* e *zinc blende*, respectivamente. Como já apresentado no capítulo introdução (mais especificamente na seção de heteroestruturas), cálculos de primeiros princípios estimam que aproximadamente 6 camadas atômicas são suficientes para isolar as interfaces. Construímos as heteroestruturas (nanofios) com duas células unitárias de  $GaN$  e duas de  $AlN$ , ou seja, a heteroestrutura possui 8 camadas atômicas para nanofios na fase *wurtzita* e 12 camadas para a fase *zinc blende*, entretanto, para diâmetros maiores, o número de átomos ficou muito elevado (acima de 1000) tornando o cálculo muito grande e impossibilitando a sua realização. Assim para os diâmetros menores os cálculos foram realizados com 8 camadas atômicas, sendo que, com os valores obtidos, plotamos um gráfico do VBO em função do diâmetro do nanofio. No entanto, conseguimos apenas 3 pontos, assim os nanofios foram reduzidos para apenas uma célula unitária (4 e 6 camadas atômicas para a fase *wurtzita* e *zinc blende*, respectivamente). Os valores obtidos para o VBO em função dos diâmetros dos nanofios, estão apresentados na figura 4.17, onde na parte (a) estão apresentados os resultados obtidos para nanofios  $AlN/GaN$  na fase *wurtzita* e na parte (b) para nanofios  $AlN/GaN$  na fase *zinc blende*, a linha e vermelho representa os valores do VBO para heteroestruturas com duas células unitárias e em preto para apenas uma célula unitária.

Comparamos os valores obtidos para o VBO das heteroestruturas formadas por nanofios com uma célula unitária e duas células unitárias (apenas para os diâmetros menores), observa-

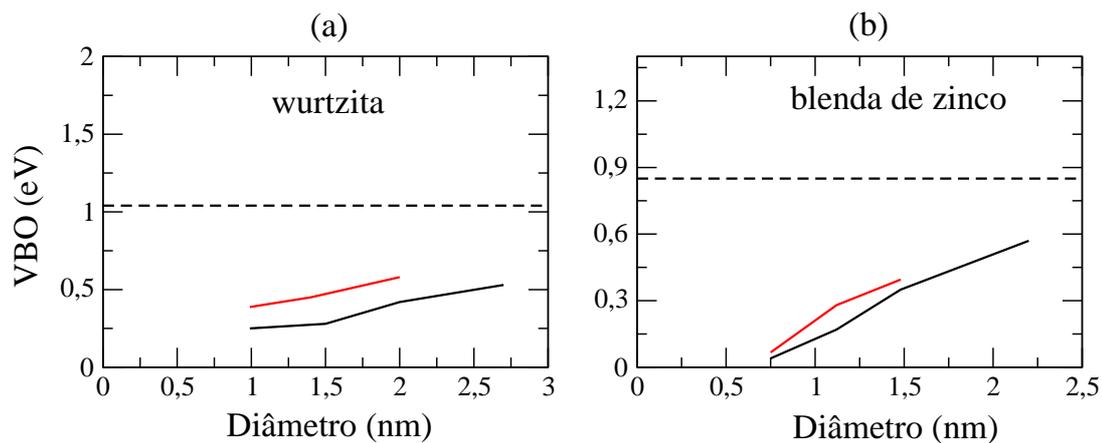


Figura 4.17: Variação do VBO com o diâmetro das heteroestruturas formadas por nanofios  $AlN/GaN$ . Em (a) para a fase *wurtzita* e em (b) para a fase *zinc blende*. A linha pontilhada representa o VBO para os respectivos cristais.

mos que os valores obtidos para o VBO das heteroestruturas formadas por nanofios com apenas uma célula unitária são menores (no máximo 0,1 eV), mas o formato do gráfico é o mesmo, ou seja, a medida que o diâmetro dos nanofios que formam a heteroestrutura aumentam, o valor do VBO aumenta, tendendo para o valor do cristal. Observado as partes (a) e (b) da figura 4.17 podemos observar que a forma do gráfico (tendência) é a mesma, tanto para a fase *wurtzita* ou *zinc blende*, ou seja, quando maior é o diâmetro, maior é o valor do VBO da heteroestrutura para ambas as fases de crescimento. Assim, como as heteroestruturas formadas por nanofios obtidas experimentalmente apresentam diâmetros consideravelmente maiores (podem variar de 23 nm até 400 nm, dependendo do processo de síntese), o valor do VBO para essas heteroestruturas será muito próximo do valor do VBO obtido para heteroestruturas  $AlN/GaN$  cristalinas.

---

---

# CAPÍTULO 5

---

## Conclusão

Foram examinadas as principais propriedades estruturais e eletrônicas de nanofios de  $GaN$ ,  $AlN$  e  $InN$  quando impurezas substitucionais de  $C$ ,  $Si$  e  $Ge$  estão presentes. Os cálculos foram realizados usando a Teoria do Funcional da Densidade, com aproximação GGA para o termo de troca e correlação, e para resolver as equações de Kohn-Sham foi usado o código computacional VASP.

Para a impureza substitucional de carbono, foi analisado a energia de formação em função da posição da impureza, e obtivemos que no centro do nanofio, o  $C_N$  é mais estável que o  $C_{cation}$ , para os três sistemas estudados, desta forma, a probabilidade é maior para o  $C$  ocupar o sítio do  $N$  do que o sítio do cátion. O resultado obtido com a energia de formação também nos permite concluir, que a impureza  $C_N$  vai apresentar uma distribuição uniforme ao longo do diâmetro do nanofio. Já na superfície, o  $C_N$  é mais estável que o  $C_{cation}$  apenas para o nanofio de  $AlN$ . Para o nanofio de  $InN$ ,  $C_{In}$  se torna mais estável que  $C_N$ , devido a efeitos de relaxação da estrutura. Já para o nanofio de  $GaN$ , a energia de formação para o  $C_N$  e  $C_{Ga}$  é praticamente a mesma. Assim, pode ocorrer a formação de pares  $C_N - C_{Ga}$  de tal forma que um compensa os efeitos do outro com relação a dopagem e o sistema pode não apresentar as propriedades desejadas. Com relação as propriedades eletrônicas,  $C_N$  introduz um nível de spin down vazio no gap acima do topo da banda de valência, já o  $C_{Ga}$  e o  $C_{In}$  apresentam características de semiconductor do tipo n, e o  $C_{Al}$  introduz dois níveis no gap, um spin down vazio e um spin up ocupado.

Impurezas substitucionais de  $Si$  e  $Ge$ , apresentam resultados similares. Em nanofios de  $InN$ , de acordo com os resultados para a energia de formação, tanto a impureza de  $Ge$  como a de  $Si$ , são mais estáveis no sítio do  $In$  e estas impurezas vão apresentar uma distribuição uniforme ao longo do diâmetro, com exceção para o  $Si$  nos sítios da superfície, onde a energia de formação apresenta um pequeno aumento com relação aos sítios do centro do nanofio. Em

nanofios de  $AlN$ , a impureza de  $Ge$  ( $Si$ ) na superfície do nanofio será incorporada no sítio do  $N$ , sendo esta configuração mais estável que no sítio do  $Al$ . Para o centro do nanofio, o  $Si$  apresenta uma preferência energética para ser incorporado no sítio do  $Al$ . Já para o  $Ge$  não é observado uma preferência energética para ser incorporado no sítio do  $N$  ou  $Al$ , sugerindo, assim, a formação de pares auto-compensados  $Ge_N - Ge_{Al}$ . Finalmente, para nanofios de  $GaN$ , a impureza de  $Si$  vai ser incorporada no sítio do  $Ga$ , tanto no centro do nanofio como na superfície, sendo que o centro do nanofio apresenta uma estabilidade maior que na superfície do nanofio. Entretanto, a impureza de  $Ge$  no centro do nanofio, apresenta uma preferência energética para ser incorporado no sítio do  $Ga$  mas, na superfície, esta preferência energética é para ser incorporado no sítio do  $N$ .

Com relação as propriedades eletrônicas, para  $Si$  e  $Ge$  no sítio do  $N$ , são observados quatro níveis de energia no gap, um spin down vazio, um spin down ocupado e dois spin up ocupados. Quando estas impurezas são incorporadas no sítio do cátion, são observadas características de semiconductor do tipo n, com exceção do  $Ge_{Al}$  no centro do nanofio, onde são observados dois níveis, um spin down vazio e um spin up ocupado.

Com os resultados obtidos podemos concluir que é possível obter nanofios semicondutores com características do tipo-n. Sendo que o carbono não é um bom dopante para nanofios de  $GaN$ , pois a possível formação de pares autocompensados  $C_N - C_{Ga}$  anula as propriedades introduzidas no sistema pela dopagem e nos três nanofios estudados, a impureza de  $C$  vai ser encontrada na superfície do nanofio. Assim no processo de síntese a impureza pode reagir com outros elementos anulando as propriedades desejadas. Por outro lado, o  $Si$  e o  $Ge$  são bons dopantes para nanofios de  $GaN$  e  $InN$ . Estes resultados foram publicados na revista *Journal Applied Physics*, volume 110, página 033709[1-9], ano 2011.

Já para o estudo da variação do VBO com o aumento do diâmetro da heteroestrutura formada por nanofios  $AlN/GaN$ , observamos que quanto maior é o diâmetro da heteroestrutura maior é o valor do VBO tendendo para o valor do CBO do cristal e este resultado independe se a fase de crescimento é *wurtzita* ou *zinc blende*. Desde forma, podemos concluir que, para diâmetros grandes, como apresentam as heteroestruturas obtidas experimentalmente, o valor do VBO será muito próximo ao valor encontrado para heteroestruturas cristalinas.

## Bibliografia

- ALMEIDA, J. M.; KAR, T. e PIQUINI, P. AlN, GaN,  $Al_xGa_{1-x}N$  nanotubes and GaN/ $Al_xGa_{1-x}N$  nanotubes heterojunctions **Physics Letters A** v. 374, p. 877, 2010.
- BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior **Phys. Rev. A** v. 38, p. 3098, 1988.
- BOGUSLAWSKI, P. e BERNHOLC, J. Doping properties of C, Si, and Ge impurities in GaN and AlN **Physical Review B**, v. 56, n. 15, p. 9496-9505, 1997.
- BOGUSLAWSKI, P.; BRIGGS, E. L. e BERNHOLC, J. Amphoteric properties of substitutional carbon impurity in GaN and AlN **Appl. Phys. Lett.** v. 69, p. 233, 1996.
- BERNARDINI, F. e FIORENTINI V. Macroscopic polarization and band offsets at nitride heterojunctions **Phys. Rev. B** v. 57, p. R9427, 1998.
- CAO, Y. P. et al. Syntheses and properties of Tb-doped GaN nanowires **Inorganic Materials** v. 46, n. 10, p. 1096, 2010.
- CAPELLE, K. A bird's-eye view of density-functional theory, resumo publicado na revista da Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica, Editora Livraria da Física, Juiz de Fora/MG, 2002.
- CAPELLE, K. A bird's-eye view of density-functional theory **Brazilian Journal of Physics** v. 36, p. 1318, 2006.
- CARTER, D. et al. Geometry and diameter dependence of the electronic and physical properties of GaN nanowires from first principles **Physical Review B** v. 77, p. 115349, 2008.
- CEPERLEY, D. M. e ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method **Phys. Rev. Lett.** v. 45, p. 566, 1980.
- CHEN, C.-C. e YEH, C.-C. Large-scale catalytic synthesis of crystalline gallium nitride nanowires **Adv. Mater.** v. 12, n. 10, p. 738, 2000.
- CHENG, G. S. et al. Large-scale synthesis of single crystalline gallium nitride nanowires **Appl. Phys. Lett.** v. 75, n. 16, p. 2455, 1999.
- CHIQUITO, A. J. e LANCIOTTI, F. Super-redes semicondutoras: um laboratório de Mecânica Quântica **Rev. Bras. de Ens. de Física** v. 26, p. 315, 2004.
- CHOPRA, N. G. et al. Boron Nitride nanotubes **Science** v. 269, p. 966, 1995.
- COCIORVA, D.; AULBUR, W. G. e WILKINS, J. W. Quasiparticle calculations of band offsets at AlN-GaN interfaces **Solid State Comm.** v. 124, p. 63, 2002.
- COHEN, M. L. e HEINE, V. The fitting of pseudopotentials to experimental data and subsequent application **Solid State Physics** v. 24, p. 37 1970.
- COLUSSI, M. L., BAIERLE, R. J. and MIWA, R. H. Stability and electronic properties of native defects and substitutional impurities in GaN nanotubes **J. Appl. Phys.** v. 104, p. 033712[1-7], 2008.
- COLUSSI, M. L. Estudo teórico da estabilidade e propriedades eletrônicas de defeitos em nanotubos de GaN, dissertação de mestrado, 2008.

- CUI, X. Y.; DELLEY, B. e STAMPFL, C. Band gap engineering of wurtzite and zinc-blende GaN/AlN superlattices from first principles **J. Appl. Phys.** v. 108, p. 103701, 2010.
- CUSCÓ, R. et al. Probing the electron density in undoped, Si-doped, and Mg-doped InN nanowires by means of raman scattering **Appl. Phys. Lett.** v. 97, p. 221906, 2010.
- DAL CORSO, A. et al. Generalized-gradient approximations to density-functional theory: A comparative study for atoms and solids **Phys. Rev. B** v. 53, p. 1180, 1996.
- DAVYDOV, V. YU. et al. Absorption and emission of hexagonal InN. Evidence of narrow fundamental band gap. **Phys. Stat. Sol. (b)** v. 229, n. 3, p. R1, 2002.
- DING, S. et al. Textured tubular Nanoparticle Structure: Precursor-Templated Synthesis of GaN sub-micrometer Sized Tubes, **Adv. Funct. Mater.**, v. 17, p. 1879-1886, 2007.
- DUAN, X. D. e STAMPFL, C. Defect complexes and cluster doping of InN: First-principles investigation **Physical Review B** v. 79, p. 035207, 2009.
- DUAN, X. e LIEBER, C. M. Laser-assisted catalytic growth of single crystal GaN nanowires **J. Am. Chem. Soc.** v. 122, n. 1, p. 188, 2000.
- ESAKI, L. e TSU R. Superlattice and negative differential conductivity in semiconductors **IBM J. Res. Develop.** p. 61, 1979.
- FIORENTINI, V.; BERNARDINI, F. e FARA, A. Theoretical evidence for the semi-insulating character of AlN **J. Appl. Phys** v. 85, n. 3, p. 2001, 1999.
- FEYNMAN, R. P. Forces in molecules **Phys. Rev.** v. 56, p. 340, 1939.
- FILIPPI, C.; SINGH, D. J. e UMRIGAR, C. J. All-electron local-density and generalized-gradient calculations of the structural properties of semiconductors **Phys. Rev. B** v. 50, p. 14947, 1994.
- FURTMAYR, F. et al. Optical properties of Si- and Mg-doped gallium nitride nanowires grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy **J. Appl. Phys.** v. 104, p. 074309, 2008.
- GEIM, A. K. e NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials** v. 6, p. 183-191, 2007.
- GOLDBERGER, J. et al. Single-crystal gallium nitride nanotubes **Nature** v. 422, p. 599-602, 2003.
- HAMANN, D. R.; SCHLÜTER, M. e CHIANG, C. Norm-conserving pseudopotentials **Phys. Rev. Lett.** v. 43, p. 1494, 1979.
- HAN, W.-Q. et al. Synthesis of Aligned  $B_xC_yN_z$  nanotubes by a substitution-reaction route **Chemical Physics Letters** v. 346, p. 368, 2001.
- HEDIN, L. e LUNDQVIST, B. I. Explicit local exchange-correlation potentials **J. Phys. C: Solid St. Phys.** v. 4, p. 2046, 1941.
- HERRING, C. A new method for calculating wave functions in crystal **Physical Review** v. 57, p. 1169, 1940.
- HERSEE, S. D.; SUN, X. e WANG, X. The controlled growth of GaN nanowires. **Nano Letters** v. 6, n. 8, p. 1808, 2006.

- HOHENBERG, K. e KOHN, W. Inhomogeneous electron gas **Phys. Rev.** v. 136, p. B864, 1964.
- HU, J. et al. Growth of Single-Crystalline Cubic GaN Nanotubes with Rectangular Cross-Section, **Adv. Mater.**, v. 16, n. 16, p. 1465-1468, 2004.
- JEONG, S. Y. et al. Synthesis of Silicon Nanotubes on Porous Alumina Using Molecular Beam Epitaxy **Advanced Materials** v. 15, p. 1172, 2003
- JIAO, Y. A density functional theory of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> adsorption on aluminium nitride single walled nanotubes **J. Mat. Chem.** v. 20, p. 10426, 2010.
- JOHNSON, M. C. et al. Growth and morphology of 0,8 eV photoemitting indium nitride nanowires **Appl. Phys. Lett.** v. 85, n. 23, p. 5670, 2004.
- JUNG, W.-G. et al. Fabrication of GaN nanotubular material using MOCVD with an aluminium oxide membrane, **Nanotechnology**, v. 17, p. 54-59, 2006.
- KANG, J. W. et al. Structures, nanomechanics, and disintegration of single-walled GaN nanotubes: Atomistic simulations **Journal of the Korean Physical Society** v. 43, n. 3, p. 372, 2003.
- KING, S. W. et. al. Dependence of (0001) GaN/AlN valence band discontinuity on growth temperature and surface reconstruction **J. Appl. Phys.** v. 84, p. 2086, 1998.
- KLEINMAN, L. e BYLANDER, D. M. Efficacious form for model pseudopotentials **Phys. Rev. Lett.** v. 48, n. 20, p. 1425, 1982.
- KOHN, W. e SHAN, J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects **Phys. Rev.** v. 140, p. A1133, 1965.
- KRESSE, G. e FURTHMÜLLER, J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set **Computational Materials Science** v. 6, p. 15, 1996.
- KROLMER, H. Nobel Lecture: Quasielectric fields and band offset: teaching electrons new tricks **Reviews of modern physics** v. 73, p. 783, 2001.
- KUYKENDALL, T. et al. Metalorganic chemical vapor deposition route to GaN nanowires with triangular cross sections **Nano Letters** v. 3, n. 8, p. 1063, 2003.
- LAN, Y. C. et al. Low-temperature synthesis and photoluminescence of AlN **J. Crystal Growth** v. 207, p. 247, 1999.
- LANDRÉ O. et al. Elastic strain relaxation in GaN/AlN nanowires superlattice **Phys. Rev. B** v. 81, p. 153306, 2010.
- LANGRETH, D. C. e PERDEW, J. P. The exchange-correlation energy of a metallic surface **Solid State Commun.** v. 17, p. 1425, 1975.
- LEE, S. M. et al. Stability and electronic of GaN nanotubes from density-functional calculations, **Physical Review B**, v. 60, n. 11, p. 7788-7791, 1999.i
- LEI, M et al. Synthesis and optical property of high purity AlN nanowires **Material Science and Engineering B** v. 143, p. 85, 2007.
- LESZCZYŃKI, M. et al. Lattice parameters of gallium nitride **Appl. Phys. Lett.** v.69,

p.73, 1996.

LIANG, C. H. et al. Selective-area growth of indium nitride nanowires on gold-patterned Si (100) substrates **Appl. Phys. Lett.** v. 81, n. 1, p. 22, 2002.

LI, Y.; CAO, C. e CHEN Z. Ferromagnetic Fe-doped GaN nanowires grown by chemical vapor deposition **J. Phys. Chem. C** v. 114, p. 21019, 2010.

LI, Y. et al. Computational studies on hydrogen storage in aluminum nitride nanowires/tubes **Nanotechnology** v. 20, p. 215701, 2009.

LIU, B. and BANDO, Y. Wurtzite-type faceted single-crystalline GaN nanotubes, **Applied Physics Letters**, v. 88, p. 093120[1-3], 2006.

LIU, J. et al. Gallium nitride nanowires doped with silicon **Appl. Phys. Lett.** v. 83, n. 20, p. 4241, 2003.

LIU, J; CAI, Z. e KOLEY, G. Charge transport and trapping in InN nanowires investigated by scanning probe microscopy **J. Appl. Phys.** v. 106, p. 124907, 2009.

LV, H. et al. Synthesis of monocystal aluminium nitride nanowires at low temperatura **J. Appl. Phys.** v. 101, p. 053526, 2007.

MARTIN, G. et. al. Valence-band discontinuities GaN, AlN, and InN heterojunctions measured by x-ray photoemission spectroscopy **Appl. Phys. Lett.** v. 68, p. 2541, 1996.

MATTILA, T. e NIEMINEN, R. M. Point-defect complexes and broadband luminescence in GaN and AlN **Physical Review B** v. 55, n. 15, p. 9571, 1997.

MIETZE, C. et. al. Band offsets in cubic GaN/AlN superlattices **Phys. Rev. B** v. 83, p. 195301, 2011.

MIRZAEI, M.; SEIL, A. and HADIPOUR, N. L. The C-doped zigzag AlN nanotube: A computational NMR study **Chem. Phys. Lett.** v. 481, p. 246, 2008.

MITRUSHCHENKOV, A. et al. Towards an elastic model of wurtzite AlN nanowires **Nanotechnology** v. 21, p. 255702, 2010.

MOLINA-SÁNCHEZ, A. et al. LDA+U and tight-binding electronic structure of InN nanowires **Phys. Rev. B** v. 82, p. 165324, 2010.

MONEMAR, B. Fundamental energy gap of GaN from photoluminescence excitation spectra **Physical Review B** v. 10, n. 2, p. 676, 1974.

MONKHORST, H. J. e PACK, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations **Phys. Rev. B** v. 13, n. 12, p. 5188, 1976.

NAGY, Á Density functional. Teory and application to atoms and molecules **Physics Reports** v. 298, p. 1, 1998.

NAKAMURA, S.; PEARTON, S. e FASOL, G. The Blue Laser Diode: The Complete Story, segunda Edição, Springer, 2000, 371p.

NARUKAWA, M. et al. Growth of undoped and Zn-doped GaN nanowires **Journal of Crystal Growth** v. 311, p. 2970, 2009.

NEUGEBAUER, J. e VAN DE WALLE, C. G. Chemical trends for acceptor impurities in GaN **Journal of Applied Physics**, v. 85, n. 5, p. 3003-3005, 1999.

- PERDEW, J. P. Accurate density functional for the energy: Real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole **Phys. Rev. Lett.** v. 55, p. 1665, 1985.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K. e ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple **Phys. Rev. Lett.** v. 77, p. 3865, 1996.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K. e WANG, Y. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system **Phys. Rev. B** v. 54, p. 16533, 1996.
- PERDEW, J. P. e ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems **Phys. Rev. B** v. 23, p. 5048, 1981.
- PHILLIPS, J. C. e KLEINMAM, L. A new method for calculating wave functions in crystal and molecules **Physical Review** v. 116, p. 287 1959.
- QIAN, Z. et al. Stability and electronic structure of single-walled InN nanotubes **Physica E** v. 30, p. 81, 2005.
- RAMOS, L. E. et al. Substitutional carbon in group-III nitride: Ab initio description of shallow and deep levels **Phys. Rev. B** v. 66, p. 075209, 2002.
- RADOVANOVIC, P. V. et al. General synthesis of manganese-doped II-VI and III-V semiconductor nanowires **Nano Letters** v. 5, n. 7, p. 1407, 2005.
- REZAEI-SAMETI, M. DFT study on influence of Si and Ge doping on the chemical shielding tensor in the armchair AlN nanotubes **Physica E** v. 43, p. 588, 2010.
- REZOUALI, K. et al. Ab initio study of confinement and surface effects in hexagonal AlN nanotubes **Computational Materials Science** v. 45, p. 305, 2009.
- REZOUALI, K.; BELKHIR, M. A. e BAI, J. B. Ab initio of confinement and surface effects in AlN nanowires **J. Phys. Chem. C** v. 114, p. 11352, 2010.
- ROHLIG, C.-C. et al. Elastic properties of nanowires **Phys. Status Solidi B** v. 247, n. 10, p. 2557, 2010.
- SARDAR K. et al. InN nanocrystals, nanowires, and nanotubes **Small** v. 1, n. 1, p. 91, 2005.
- SCHWARZ K. Instability of stable negative ions in the  $X\alpha$  method or other local density functional schemes **Chem. Phys. Lett.** v. 57, p. 605, 1978.
- SCHULZ, H. e THIEMANN, K. H. Crystal structure refinement of AlN and GaN **Solid State Commun.** v. 23, p. 815, 1977.
- SLATER, J. C. A simplification of the Hartree-Fock method **Phys. Rev.** v. 81, p. 385, 1951.
- SELVADURAY, G. e SHEET, L. Aluminium nitride: review of synthesis methods **Materials Science and Technology** v. 9, p. 463, 1993.
- SHORE, H. B., ROSE, J. H. e ZAREMBA, E. Failure of the local exchange approximation in the evaluation of the  $H^-$  ground state **Phys. Rev. B** v. 15, p. 2858, 1977.
- SHUR, M. S. GaN Based Transistors for High Power Applications **Solid-State Electronics** v. 42, n.12, p. 2131-2138, 1998.

- SIMEONI, M. et al. Defective aluminium nitride nanotubes: a new way for spintronics? A density functional study **Nanotechnology** v. 17, p. 3166, 2006.
- STAMPFL, C. et al. Native defects and impurities in InN: First-principles studies using the local-density approximation and self-interaction and relaxation-corrected pseudopotentials **Physical Review B** v. 61, n. 12, p. R7846, 2000.
- STAMPFL, C. e VAN DE WALLE, C. G. Density-functional calculations for III-V nitrides using the local-density approximation and the generalized gradient approximation **Phys. Rev. B** v. 59, p. 5521, 1999.
- STAMPFL, C. e VAN DE WALLE, C. G. Theoretical investigation of native defects, impurities, and complexes in aluminum nitride **Phys. Rev. B** v. 65, p. 155212, 2002.
- STERANKA, F. M. et al. High Power LEDs - Technology Status and Market Applications **Phys. Stat. Sol. (a)** v. 194, n. 2, p. 380-388, 2002.
- SUN, Y. et al. Synthesis of Aligned Arrays of Ultrathin ZnO Nanotubes on a Si Wafer Coated With a Thin ZnO Film **Advanced Materials** v. 17, p. 2477, 20 05.
- TANAKA, M. et al. Morphology and X-Ray Diffraction Peak Widths of Aluminum Nitride Crystals Prepared by the Sublimation Method **Japanese Journal of Applied Physics** v. 36, p. L1062, 1997.
- TONG, B. Y. e SHAM, L. J. Application of a self-consistent scheme including exchange and correlation effects to atoms **Phys. Rev.** v. 144, n. 1, 1966.
- VADDIRAJU, S. et al. Mechanisms of 1D crystal growth in reactive vapor transport: Indium nitride nanowires **Nano Letters** v. 5, n. 8, p. 1625, 2005.
- VAN DE WALLE, C. G. Electronic materials theory: Interfaces and defects **J. Vac. Sci. Technol. A** v. 21, p. S182, 2003.
- VAN DE WALLE, C. G. e NEUGEBAUER, J. First-principles calculations for defects and impurities: Applications to III-nitrides **Applied Physics Reviews**, v. 95, n. 8, p. 3851-3879, 2004.
- WALDROP, J. R. e GRANT, R. W. Measurement of AlN/GaN (0001) heterojunction band offsets by x-ray photoemission spectroscopy **Appl. Phys. Lett.** v. 68, p. 2879, 1996.
- WALUKIEWICZ, W. et al. Structure and electronic properties of InN and In-rich group III-nitride alloys. **J. Phys. D: Appl. Phys.** v. 39, p. R83, 2006.
- WANG, H. e CHEN, A.-B. Calculation of shallow donor levels in GaN **Journal of Applied Physics**, v. 87, n. 11, p. 7859-7863, 2000.
- WANG, Q. et al. Ferromagnetic GaN-Cr nanowires **Nano Letters** v. 5, n. 8, p. 1587, 2005.
- WANG, Y. e PERDEW, J. P. Spin scaling of the electron-gas correlation energy in the high-density limit **Phys. Rev. B** v. 43, p. 8911, 1991.
- WEI, S-H e Zunger A. Calculated natural band offsets of all II-VI and III-V semiconductors: Chemical trends and the role of cation d orbitals. **Applied Physics Letters** v. 72, p. 2011, 1998.

- WERNER, F. et al. Electrical conductivity of InN nanowires and the influence of the native indium oxide formed at their surface **Nano Letters** v. 9, n. 4, p. 1597, 2009.
- WIGNER, E. On the interaction of electrons in metals **Phys. Rev.** v. 46, p. 1002, 1934.
- WRIGHT, A. F. Substitutional and interstitial carbon in wurtzite GaN **J. Appl. Phys.** v. 92, n. 5, p. 2575, 2002.
- WRIGHT, J. S. et al. Nitride and oxide semiconductor nanostructured hydrogen gas sensors **Semicond. Sci. Technol.** v. 25, p. 024002, 2010.
- WU, Q. et al. Synthesis and characterization of faceted hexagonal aluminum nitride nanotubes **J. Am. Chem. Soc.** v. 125, p. 10176, 2003.
- WU, Q. et al. Extended vapor-liquid-solid growth and field emission properties of aluminium nitride nanowires **J. Mater. Chem.** v. 13, p. 2024, 2003-b.
- WU, Y. et al. Structural and electronic properties of [0001] AlN nanowires: A first-principles study **J. Appl. Phys.** v. 104, p. 084313, 2008.
- XIANG, H. J. e WEI, S.-H. Enhanced ferromagnetic stability in Cu doped passivated GaN nanowires **Nano Letters** v. 8, n. 7, p. 1825, 2008.
- YAMASHITA, H. et al. Optical properties of AlN epitaxial thin films in the vacuum ultraviolet region **J. Appl. Phys.** v. 50, p. 896, 1979.
- YANG, Y. et al. Mn-doped AlN nanowires with room temperature ferromagnetic ordering **Appl. Phys. Lett.** v. 90, p. 092118, 2007.
- YIN, L.-W. et al. Indium-assisted synthesis on GaN nanotubes **Applied Physics Letters**, v. 84, n. 19, p. 3918-3914, 2004.
- YIN, L.-W. et al. Single-crystalline AlN nanotubes with carbon-layer coating on the outer and inner surfaces via a multiwalled carbon-nanotube-template-induced route **Advanced Materials** v. 17, n. 2, p. 213, 2005.
- YIN, L.-W. et al. Growth of single-crystal indium nitride nanotubes and nanowires by a controlled carbonitridation reaction route **Advanced Materials** v. 16, n. 20, p. 1833, 2004-b.
- ZHAO, M. et al. Stability and electronic structure of AlN nanotubes **Physical Review B** v. 68, n. 23, p. 235415, 2003.
- ZHAO, M. et al. First-principles calculations of AlN nanowires and nanotubes: Atomic structure, energetics, and surface states **J. Phys. Chem B** v. 110, p. 8764, 2006.
- ZHAO, Q. et al. Optical properties of highly ordered AlN nanowire arrays grown on sapphire substrate **Appl. Phys. Lett.** v. 86, n. 193101, 2005.
- ZORODDU, A. et al. First-principles prediction of structure, energetic, formation enthalpy, elastic constants, polarization, and piezoelectric constants of AlN, GaN, and InN: Comparison of local and gradient-corrected density-functional theory **Phys. Rev. B** v. 64, p. 045208, 2001.

---

---

# APÊNDICE A

---

## Propriedades da função delta de Dirac

A chamada função delta de Dirac foi introduzida por Paul Dirac para simplificar o tratamento de certos problemas da mecânica quântica. Esta função apresenta as seguintes propriedades:

$$\begin{aligned}\delta(\vec{r} - \vec{r}_o) &= 0, & \text{se } \vec{r} \neq \vec{r}_o \\ \int \delta(\vec{r} - \vec{r}_o) d\vec{r} &= \begin{cases} 0 & \text{se } \vec{r}_o \notin \vec{r}, \\ 1 & \text{se } \vec{r}_o \in \vec{r}, \end{cases} \\ \int f(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}_o) d\vec{r} &= \begin{cases} 0 & \text{se } \vec{r}_o \notin \vec{r}, \\ f(\vec{r}_o) & \text{se } \vec{r}_o \in \vec{r}, \end{cases} \\ \int (\vec{r} \delta'(\vec{r} - \vec{r}_o)) d\vec{r} &= \begin{cases} 0 & \text{se } \vec{r}_o \notin \vec{r}, \\ -f'(\vec{r}_o) & \text{se } \vec{r}_o \in \vec{r}, \end{cases}\end{aligned}\tag{A.1}$$

A segunda equação acima é um caso particular da terceira equação quando  $f(\vec{r}) = 1$ . Além disso, é claro que a primeira e a quarta englobam os casos particulares unidimensionais e bidimensionais.

Observamos que, para resultar na unidade quando integrada num volume, a delta de Dirac deve ter como dimensão inversa desse volume. No Sistema Internacional de unidades, portanto,  $\delta(\vec{r})$  é dada em  $m^{-3}$ . Observamos, também, que a função delta é simétrica em torno do seu ponto singular,

$$\delta(\vec{r} - \vec{r}_o) = \delta(\vec{r}_o - \vec{r}).\tag{A.5}$$

Estas propriedades apresentadas aqui são suficientes para o desenvolvimento desta dissertação.

---

---

# APÊNDICE B

---

## Funcionais

F é funcional da função  $f$  se é um número cujo valor depende da forma dessa função. Em outras palavras, para cada função  $f$ , o funcional  $F[f]$  retorna um único número. Um exemplo trivial de funcional é a integral de uma função:

$$F[f] = \int_a^b f(x)dx. \quad (\text{B.1})$$

É claro que se  $f$  muda, o valor da integral também muda. Mas  $F$  não depende da variável  $x$  de  $f$ , que é variável de integração. Por outro lado, um funcional pode ser função de uma variável como  $\alpha$  no seguinte exemplo:

$$F[f](\alpha) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)e^{-\alpha x^2} dx. \quad (\text{B.2})$$

O conceito de derivada pode ser estendido aos funcionais. Seja, a título de exemplo, o funcional  $F[f]$  dado por:

$$F[f] = \int_a^b V(x)f(x)dx, \quad (\text{B.3})$$

onde  $V(x)$  é uma função dada. A variação de  $F[f]$  em relação ao argumento  $f$ , definida por  $\delta F[f] = F[f + \delta f] - F[f]$ , é:

$$\delta F[f] = \int_a^b V(x)\delta f(x)dx. \quad (\text{B.4})$$

É usual introduzir a derivada funcional  $\delta F[f]/\delta f$  dividindo o espaço em pequenas células e substituindo integrais de volume por somatórios sobre essas células. Assim, seja o volume unidimensional entre os pontos  $a$  e  $b$  dividido em  $n$  pequenas células de volume  $\Delta x$ , de modo que, em cada célula, a variação  $\delta f$  é aproximadamente constante. A variação  $\delta F[f]$  pode ser

escrita, de modo aproximado, como uma soma sobre todas as pequenas células:

$$\delta F[f] \approx \sum_{K=1}^n V_k(\delta f_k \Delta x), \quad (\text{B.5})$$

onde  $V_k$  e  $\delta f_k$  são os valores médios de  $V(x)$  e  $\delta f(x)$  na  $k$ -ésima célula. No limite  $n \rightarrow \infty$  (e  $\Delta x \rightarrow 0$ ), essa expressão recai na expressão B.4. Pela expressão B.5, a variação  $\delta F[f]$  é produzida pelas variações independentes  $\delta f_k$  nos valores de  $f_k (k = 1, 2, \dots, n)$ . A derivada funcional  $\delta F[t]/\delta f$  pode ser introduzida, então, como uma espécie de generalização da derivada parcial de uma função de  $n$  variáveis  $g = g(x_1, x_2, \dots, x_n)$  em relação a uma delas. No cálculo usual, o diferencial de tal função é dado pela expressão:

$$dg = \sum_{k=1}^n \frac{\partial g}{\partial x_k} dx_k. \quad (\text{B.6})$$

Comparando B.5 com B.6 pode-se, por analogia, identificar  $dx_k$  com  $\delta f_k \Delta x$  e  $\partial g/\partial x_k$  com  $\delta F[t]/\delta f$ , que é igual a  $V(x)$ . Dito de outro modo: fazendo  $\delta f_k = 0$  para  $k = 1, 2, \dots, j - 1, j + 1, \dots, n$  e  $\delta f_j \neq 0$ , define-se a derivada funcional de  $F[f]$  em relação a  $f$ , para um ponto na  $j$ -ésima célula, como a razão entre  $\delta F$  e  $\delta f_j$ :

$$\frac{\delta F[f]}{\delta f(x)} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\delta F}{\delta f_j \Delta x} = V(x). \quad (\text{B.7})$$

O ponto  $x$ , no qual a derivada funcional é calculada, está na  $j$ -ésima célula.

Uma regra geral para a derivada funcional, que se aplique a qualquer funcional a não apenas àqueles da forma B.3, pode se obtida por analogia com o cálculo usual. Se  $x_k$  e  $x_j$  são duas variáveis independentes, então  $dx_k/dx_j = \delta_{kj}$ , onde  $\delta_{kj}$  é a delta de Kronecker. Assim, por analogia, escreve-se:

$$\frac{\delta f(\vec{r}^j)}{\delta f(\vec{r}^i)} = \delta(\vec{r}^j - \vec{r}^i), \quad (\text{B.8})$$

onde  $\delta(\vec{r}^j - \vec{r}^i)$  é a delta de Dirac. Agora, para derivar qualquer funcional  $F[f]$  em relação a  $f$  pode-se usar as propriedades das derivadas usuais. Por exemplo, seja o funcional:

$$F[f] = \int_a^b V(y)[f(y)]^3 dy. \quad (\text{B.9})$$

Como a derivada funcional nada tem a ver com a integração em  $y$ , ela atua diretamente sobre o integrando:

$$\frac{\delta F[f]}{\delta f(x)} = \int_a^b V(y) \frac{\delta [f(y)]^3}{\delta f(x)} dy, \quad (\text{B.10})$$

e pela regra da derivação de uma potência:

$$\frac{\delta F[f]}{\delta f(x)} = 3 \int_a^b V(y)[f(y)]^2 \frac{\delta f(y)}{\delta f(x)} dy, \quad (\text{B.11})$$

e finalmente, pela propriedade B.8:

$$\frac{\delta F[f]}{\delta f(x)} = 3 \int_a^b V(y)[f(y)]^2 \delta(x - y) dy = 3V(x)[f(x)]^2. \quad (\text{B.12})$$

---



---

## APÊNDICE C

---

### Termo $F_x(s)$ e $H(r_s, \xi, t)$ da energia de troca e correlação PW91

A função  $F_x(s)$  que está presente no termo da energia de troca na aproximação proposta por PERDEW e WANG, não depende da polarização de spin, e é definida por,

$$F_x(s) = \frac{1 + (0,19645s)\sinh^{-1}(7,7956s) + (0,2743 - 0,1508e^{-100s^2})s^2}{1 + (0,19645s)\sinh^{-1}(7,7956s) + 0,004s^4} \quad (\text{C.1})$$

Com  $s = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{2K_F\rho(\vec{r})}$  e  $K_F = \frac{1}{r_s} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3}$ . Onde o raio de Wigner-Seitz é definido em função da densidade eletrônica,  $r_s(\vec{r}) = (e/4\pi\rho(\vec{r}))^{1/3}$ .

A função  $H(\rho, \xi, t)$  presente no termo da energia de correlação, por outro lado, é dependente da polarização de spin. Sua expressão é dividida nos seguintes termos,

$$H(r, \xi, t) = H_0(t, r, \xi) + H_1(\rho, t, r, \xi) \quad (\text{C.2})$$

onde,

$$H_0 = \frac{g_s^3\beta^2}{2\alpha} \ln \left( 1 + \frac{2\alpha}{\beta} \left[ \frac{1 + At^2}{1 + At^2 + (At^2)^2} \right] \right) \quad (\text{C.3})$$

e

$$H_1 = \nu(C_c - C_{c_0} - \frac{3}{7}C_x)g_s^3t^2 \exp^{-1} \left( \frac{10g_s^2k_s t}{k_F} \right)^2 \quad (\text{C.4})$$

com os seguintes termos dependentes da densidade e da polarização de spin,

$$C_c = \frac{1}{1000} \frac{2,568 + 23,266r + 0,003789r^2}{1 + 8,723r + 0,472r^2 + 0,07389r^3} - C_x \quad (\text{C.5})$$

$$A = \frac{2\alpha}{\beta} \exp^{-1} \left( \frac{-2\epsilon_c}{g_s^3 \beta^2} \right) \quad (\text{C.6})$$

$\beta = \nu C_{c_0}$ ,  $\nu = 16(3/\pi)^{1/3}$ ,  $C_{c_0} = 0,004235$ ,  $C_x = -0,001667$  e  $\alpha = 0,09$ .