

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

**ESTUDO TEÓRICO DA ESTABILIDADE
E PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE
DEFEITOS EM NANOTUBOS DE GaN**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Marcio Luiz Colussi

Santa Maria - RS

2008

ESTUDO TEÓRICO DA ESTABILIDADE E PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE DEFEITOS EM NANOTUBOS DE GaN

por

Marcio Luiz Colussi

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Concentração em Física da Matéria Condensada, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisitos parcial para a obtenção do grau de **Mestre em Física.**

Orientador: prof. Dr. Rogério José Baierle

Santa Maria - RS

2008

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

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

**ESTUDO TEÓRICO DA ESTABILIDADE
E PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE
DEFEITOS EM NANOTUBOS DE GaN**

elaborada por

Marcio Luiz Colussi

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

COMISSÃO EXAMINADORA

Rogério José Baierle, Dr. (Presidente/Orientador)

Walter Manuel Orellana Muñoz, Dr. (UNAB-Chile)

José Carlos Mombach, Dr. (UNIPAMPA-São Gabriel)

Santa Maria, 5 de Março de 2008

*À Gláucia pelo apoio, ajuda e
paciência.*

AGRADECIMENTOS

Inicialmente agradeço ao professor Rogério J. Baierle pela amizade, paciência e orientação e sobretudo pelo conhecimento adquirido com as explicações durante o desenvolvimento do trabalho.

Agradeço também:

- ao professor Celso A. M. da Silva pela aprendizagem junto ao grupo PET;
- à professora Solange B. Fagan pelas correções realizadas nesta dissertação;
- ao professor Paulo C. Piquini pelos ensinamentos e discussões;
- aos meus amigos e colegas do laboratório pela amizade e também pelas dúvidas esclarecidas;
- aos colegas de graduação e aos amigos, pelo incentivo e amizade;
- aos professores do Departamento de Física, que muito contribuíram para a minha formação profissional;
- à Saionara, secretária do Programa de Pós-Graduação em Física, pela atenção e disponibilidade;
- à Glaucia, minha noiva, pelo incentivo, amor, compreensão e principalmente paciência;
- aos meus familiares, que sempre estiveram presentes em todas as etapas da minha vida;
- aos meus pais Luiz e Maria, a quem com palavras não conseguiria expressar todo meu amor;
- à CAPES, pelo apoio financeiro.

RESUMO

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

ESTUDO TEÓRICO DA ESTABILIDADE E PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE DEFEITOS EM NANOTUBOS DE GaN

AUTOR: MARCIO LUIZ COLUSSI
ORIENTADOR: ROGÉRIO JOSÉ BAIERLE
Santa Maria, 06 de Março de 2008.

Usando o formalismo do funcional da densidade com polarização de spin e a aproximação da densidade local para o termo de troca-correlação, estudamos a estabilidade e as propriedades eletrônicas de defeitos do tipo antisítios, vacâncias e impureza substitucional de C e Si em nanotubos de GaN . Investigamos esses defeitos em dois nanotubos; no nanotubo *zigzag* (10,0) com diâmetro de 10,4 Å e no nanotubo *armchair* (6,6) com diâmetro de 11,2 Å. Os cálculos de energia total apresentam que estes nanotubos são energeticamente metaestáveis, com respeito a fase cristalina do GaN . Os cálculos de estrutura eletrônica apresentam que são semicondutores, onde o nanotubo *zigzag* possui gap direto e o *armchair* indireto.

Obtivemos que os antisítios possuem energia de formação mais baixa em nanotubos com relação aos respectivos defeitos no cristal de GaN e observamos que para ambas as quiralidades o antisítio N_{Ga} origina um nível ocupado no gap e o antisítio GaN um vazio e dois ocupados. Para a vacância de nitrogênio (V_N) na geometria de equilíbrio duas das três ligações pendentes recombina-se formando um pentágono e um átomo permanece com uma ligação pendente. Na configuração de mínima energia para a vacância de gálio (V_{Ga}) obtivemos que dois átomos de N formam um dímero $N - N$ enquanto que o terceiro liga-se a um átomo de Ga segundo vizinho ao átomo que foi removido, que passa a ficar tetracoordenado. Energeticamente as vacâncias são menos favoráveis que os antisítios (energia de formação mais alta) e com relação as propriedades eletrônicas, os níveis de defeito apresentam um desdobramento de spin dando origem a um momento magnético de $1\mu_B$. Impurezas apresentam as menores energia de formação em relação aos defeitos estudados e os resultados da estrutura eletrônica apresentam que quando as impurezas estão substitucionais a um átomo de N (Si_N e C_N) temos um nível aceitador e profundo, apresentando uma separação de spin em torno de 0,8 eV. No caso da impureza estar substitucional a um átomo de Ga (Si_{Ga} e C_{Ga}) temos a formação de um nível doador e raso, indicando a possibilidade de obtermos semicondutores do tipo n através de dopagem.

Palavras-chave: GaN ; Nanotubos; Nanociência; Nanotecnologia; DFT.

ABSTRACT

Master's Dissertation
Programa de Pós-Graduação em Física
Universidade Federal de Santa Maria

THEORETICAL STUDY OF THE STABILITY AND ELECTRONIC PROPERTIES IN THE DEFECTS IN GaN NANOTUBES

AUTHOR: MARCIO LUIZ COLUSSI
ADVISER: ROGÉRIO JOSÉ BAIERLE
Santa Maria, March 06th 2008.

The stability and electronic properties of antisities, vacancies and substitutional *Si* and *C* impurities in *GaN* nanotubes are studied using spin-polarized density functional theory within the local density approximation (LDA) to the exchange-correlation functional. We investigated these defects in both nanotubes the *zigzag* (10,0) and the *armchair* (6,6), which have 10.4 and 11.2 Å in diameter, respectively. These nanotubes are semiconductors and energetically metastable with respect to the *GaN* bulk phase, the *zigzag* have a direct band gap while the *armchair* an indirect one.

Our results show that antisities have lower formation energies in nanotubes as compared with the bulk *GaN*. For both chiralities, the N_{Ga} antisities introduce an occupied level and GaN antisities an empty and two occupied levels within the band gap. For nitrogen vacancies (V_N), in the equilibrium geometry, two *Ga* atoms have their bonds reconstructed forming a pentagon and the other *Ga* atom remain with a dangling bond. In the minimum energy configuration, the gallium vacancy (V_{Ga}) have a more complex reconstruction: two *N* atoms have their bonds reconstructed forming a *N – N* dimer and the other *N* atom bonds to a *Ga* atom nearest neighbor to the V_{Ga} site that moves in direction to the empty site (vacancy). Vacancies are energetically less favorable as compared with antisities and the defective level into the band gap present a spin splitting giving rise to a net magnetic moment of $1 \mu_B$. Substitutional *C* and *Si* impurities have the lowest formation energy between the studied defects, being negative for *Si* in a *Ga* site. For the impurities in a *N* site (Si_N and C_N) a deep acceptor level with a spin splitting around 0.8 eV is observed. The impurities in a *Ga* site (Si_{Ga} and C_{Ga}) exhibit donor properties, suggesting the formation of defect-induced n-type *GaN* nanotubes.

Palavras-chave: *GaN*; Nanotubes; Nanoscience; Nanotechnology; DFT.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	8
1.1	Propriedades gerais dos nanotubos	11
1.2	Síntese e preparação de nanotubos de GaN	13
1.3	Propriedades dos nanotubos de GaN	16
1.4	Estrutura atômica dos nanotubos de GaN	17
2	METODOLOGIA I	20
2.1	Equação de Schrödinger	22
2.2	Aproximação de Born-Oppenheimer	23
2.3	Teoria do Funcional da Densidade	24
2.3.1	Teoremas de Hohenberg-Kohn	25
2.3.2	As equações de Kohn-Sham	29
2.3.3	Aproximações para o termo de troca-correlação	32
3	METODOLOGIA II	36
3.1	Teoria do pseudopotencial	36
3.1.1	Pseudopotencial suave	40
3.1.2	Pseudopotencial de Troullier-Martins	41
3.2	Funções base	42
3.2.1	Base de orbitais atômicos	43
3.2.2	Raio de corte dos orbitais	44
3.3	Código computacional SIESTA	45

4	RESULTADOS	48
4.1	Estabilidade e propriedades eletrônicas dos nanotubos de GaN	55
5	RESULTADOS - DEFEITOS	60
5.1	Antisítios	60
5.2	Vacâncias	67
5.3	Impurezas substitucionais	73
6	CONCLUSÃO	81
A	Propriedades da função delta de Dirac	92
B	Funcionais	93

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Os semicondutores foram os principais responsáveis pelo grande desenvolvimento da tecnologia eletrônica. Atualmente todos os dispositivos eletrônicos, desde uma simples calculadora até os mais avançados computadores, só são possíveis devido a presença de semicondutores na sua constituição. Assim, o estudo das propriedades de materiais semicondutores é de grande interesse, principalmente, do ponto de vista tecnológico, devido as suas aplicações em dispositivos eletrônicos, optoeletrônicos e fotônicos, como transistores, diodos emissores de luz, fotodetectores e LASERs (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*).

O Nitreto de Gálio (GaN) é um semicondutor pertencente ao grupo III–V da Tabela Periódica. É um material sintetizado em laboratório, diferentemente do silício que é um mineral encontrado na natureza. Por este motivo, o GaN não tem um preço tão acessível quanto o silício. Entretanto, com o avanço das técnicas de síntese, provavelmente em um futuro muito próximo o GaN terá seu custo de produção mais barato. Como outros semicondutores ($GaAs$, GaP), 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 LEDs (*Light Emitting Diode*) e LASERs, que se valem tanto dos elétrons condutores de corrente elétrica, quanto dos fótons para processar informação. O GaN é considerado por muitos como o semicondutor mais importante depois do silício, pois é emissor de luz e pode operar em altas frequências e temperaturas.

O cristal de GaN pode ser obtido 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 blend*) que é metaestável (figura 1.1b). A alta condutividade e estabilidade térmica, observados no *GaN* na fase hexagonal fazem com que este seja um material promissor que pode ser usado para a eletrônica em nanoescala, optoeletrônica e dispositivos detectores bioquímicos. Pois este é capaz de detectar componentes químicos dos processos biológicos que ocorrem em todos os seres vivos, principalmente dentro da célula.

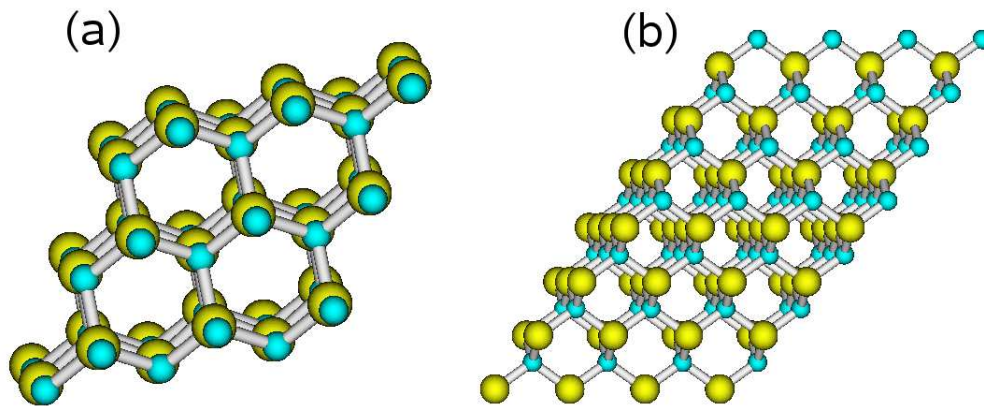


Figura 1.1: Ilustrações representando na parte (a) estrutura do *GaN* na fase *wurtzita*, com 72 átomos e na parte (b) estrutura do *GaN* na fase *zinc blend*, com 128 átomos.

A indústria eletrônica está sempre desenvolvendo uma nova tecnologia que substitua a atual porém melhorada (aprimorada), mantendo assim um desenvolvimento tecnológico constante. Atualmente estamos presenciando o início de uma transição de escala na eletrônica, passando dos componentes micrométricos para os nanométricos, que são mil vezes menores. Com a diminuição do tamanho físico dos dispositivos eletrônicos tem-se uma maior confiabilidade nestes dispositivos e uma economia de energia e de material para a construção dos mesmos.

Para um melhor desempenho de um dispositivo, pode-se substituir o material convencional ou de alguma forma alterar as suas propriedades como ocorre quando utiliza-se dopagem. 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 contruído 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 comportamentos e fenômenos radicalmente diferentes quando comparados aos sistemas macroscópicos (cristal). Suas propriedades mecânicas, eletrônicas, magnéticas, ópticas 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. Recentemente a descoberta de planos de carbono (grafeno) estáveis [1] fez com que este material também seja promissor para a indústria de nanomateriais.

Desde a descoberta dos nanotubos de carbono em 1991 por Iijima [2], muitos experimentos e pesquisas teóricas foram focalizadas em diferentes propriedades e na potencialidade da aplicação destas estruturas. Também houve um significativo empenho na pesquisa para sintetizar estruturas tubulares em escala nanométrica compostos por elementos químicos além do carbono. Muitas destas estruturas, como é o caso de nitreto de boro BN , nitreto de alumínio AlN e mistos como os $B_xC_yN_z$, foram propostas teoricamente e sintetizadas experimentalmente. A produção destes nitretos, sugere a possibilidade de sintetizar outros nanotubos de nitreto, como nitreto de gálio e nitreto de carbono (CN).

Nanotubos de GaN de paredes únicas (*single walled*) não foram ainda obtidos experimentalmente, porém nanotubos de GaN (não de paredes simples) são encontrados em outras formas, como defeitos em cristal de GaN [3]. Recentemente, Goldberger e colaboradores [4] sintetizaram com sucesso nanotubos de GaN através de um método de deposição por camadas conhecido como “*epitaxial casting*”, onde nanofios de óxido de zinco (ZnO) são inicialmente usados como moldes. O tubo de GaN cresce por camadas nos planos laterais e em estruturas ordenadas em série.

Os estudos em nanoestruturas de GaN , em sua grande parte, são focados em propriedades ópticas e eletrônicas [5–7]. Recentemente propriedades mecânicas de nanoestruturas de GaN têm sido investigadas por meio de simulações, envolvendo dinâmica molecular (DM) [8].

Neste trabalho investigamos a estabilidade e as propriedades eletrônicas de nanotubos de GaN quando defeitos estão presentes, a seguir apresentamos as propriedades gerais de nanotubos utilizando como referência a tese de doutorado intitulada “Funcionalização de nanotubos de carbono: Uma abordagem de primeiros princípios” da autora Solange Binotto Fagan sob orientação do Prof. Dr. Ronaldo Mota [9] e após as propriedades de nanotubos de GaN .

1.1 Propriedades gerais dos nanotubos

Os nanotubos de carbono foram observados pela primeira vez em 1991 por Sumio Iijima, do laboratório da NEC-Japão, através da microscopia de transmissão de elétrons de alta resolução, onde foram observadas estranhas linhas nanoscópicas depositadas em uma mancha de fuligem feita de carbono puro, sendo estas linhas regulares e simétricas como cristais, que passaram a ser chamadas de nanotubos [2]. O trabalho de Iijima uniu previsões teóricas e evidências experimentais, iniciando um campo de pesquisa que vem progredindo rapidamente. Desde então, vários métodos têm sido utilizados para produzir nanotubos de carbono e, também, de outros materiais, como por exemplo, descarga em arco, evaporação a laser, deposição de vapor químico, etc, tornando os nanotubos objetos de intenso estudo.

Os primeiros nanotubos de carbono observados experimentalmente por Iijima eram do tipo multicamadas (*multi walled carbon nanotubes*-MWNTs), ou seja, vários cilindros ocos um dentro do outro, como mostra o figura 1.2. Apenas em 1993 é que foi sintetizado pela primeira vez, um nanotubo de parede única (*single walled carbon nanotubes*-SWNT), com o uso de catalizadores metálicos.

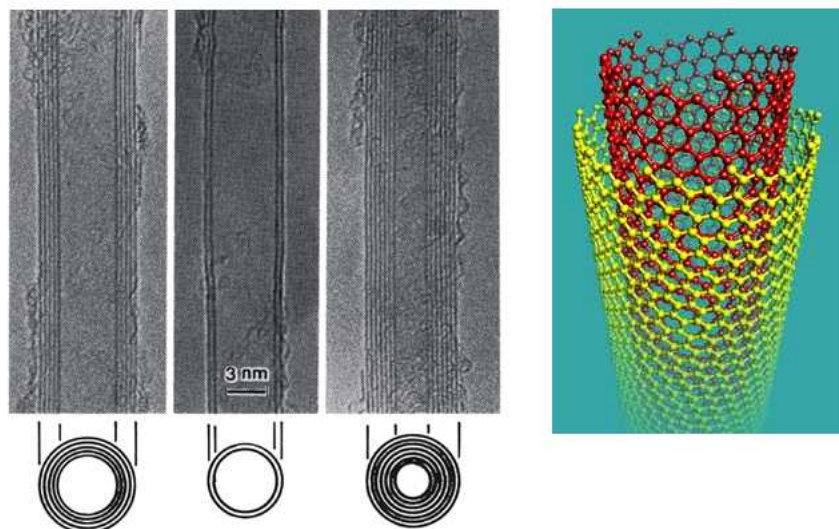


Figura 1.2: Nanotubos de carbono do tipo multicamadas observados em 1991 (imagem retirada da referência [10]) e a figura ao lado uma representação esquemática de um nanotubo MWNTs (imagem retirada da referência [11]).

Os SWNTs representaram uma grande evolução em relação aos nanotubos de multi-

camadas, sugerindo especulações tecnológicas e possibilidade de investigação teórica, sendo esses materiais mais puros, mais uniformes e com diâmetro em torno de 1 *nm*.

Como é amplamente conhecido nas áreas de nanomateriais e de física quântica, quando um material encontra-se numa faixa de tamanho onde suas dimensões são da ordem ou menores que 10 *nm* os efeitos quânticos tornam-se importantes. Nanotubos de carbono são encontrados com diâmetros freqüentemente menores que 10 *nm*, isto combinado com suas simetrias não usuais tem levado os cientistas a preverem e comprovarem propriedades eletrônicas e magnéticas extraordinárias.

Os nanotubos de carbono apresentam propriedades jamais evidenciadas em outros materiais e podem ser considerados, sob certos aspectos, como fios unidimensionais. Levando em conta as propriedades mecânicas, os nanotubos de carbono estão entre os materiais mais fortes, flexíveis e resistentes a tensões já produzidos. Eles resistem a tensões bem maiores que as aplicadas ao aço, isso ocorre devido a sua geometria hexagonal e as fortes ligações carbono-carbono que fazem com que o módulo de Young seja da ordem de 1,25 TPa [12, 13]. Em relação as propriedades eletrônicas, os SWNTs podem ser semicondutores ou metálicos, dependendo apenas da forma como são enrolados (quiralidade) e dos seus respectivos diâmetros. Estudos têm mostrado que nanotubos *zigzag* (n,0) são semicondutores, se o diâmetro do nanotubo for maior que 4 Å e *n* não for múltiplo de 3, enquanto que os *armchair* (n,n) são metálicos [14].

Algumas propriedades dos nanotubos são altamente dependentes da presença de outros materiais absorvidos na sua superfície ou no espaço intertubular. Collins e colaboradores [15] mostraram que nanotubos semicondutores podem se transformar em nanotubos metálicos, em concentrações pequenas de oxigênio e sugeriram que esse efeito pode servir para a fabricação de um sensor químico. Outras propostas interessantes abrangem o armazenamento de outras moléculas no interior dos nanotubos de carbono, a cavidade no interior do nanotubo de carbono e a baixa reatividade do grafite sugerem que nanotubos poderiam ser usados para armazenar moléculas [16]. Nanotubos com diâmetro em torno de 2 *nm* são considerados ideais para o armazenamento de hidrogênio numa densidade suficiente para fabricar uma célula de combustível capaz de propulcionar um veículo [17].

Em termos de aplicações dos nanotubos, é difícil imaginar uma área da atividade humana que não poderia ser no futuro afetada pela tecnologia decorrente destes materiais. Em quantidades macroscópicas os nanotubos poderiam ser usados para a construção de fios longos, resistentes e ultra-leves. Uma aplicação interessante seria utilizá-los como nanocanudos,

usados, por exemplo, na penetração de estruturas celulares em sondagens químicas. Muitos trabalhos teóricos e experimentais têm sido desenvolvidos com o interesse em produzir dispositivos eletrônicos a base de nanotubos de carbono. Por esse motivo, podemos encontrar na literatura diversos estudos sobre como modificar as propriedades eletrônicas dos SWNTs através de deformações mecânicas. A importância deste estudo deve-se ao fato de que as deformações mecânicas abrem a possibilidade de alterar as propriedades de condutância dos nanotubos, tendo aplicações diretas em dispositivos eletrônicos.

Além dessas aplicações os nanotubos podem ser usados como:

- Dispositivos emissores de campo;
- Transporte de corrente elétrica;
- Dispositivos eletrônicos em escala nanométrica;
- Transistores na escala nanométrica;
- Dispositivos na área da biomédica.

Os nanotubos de carbono podem ser considerados como os pioneiros no estudo de nanomateriais. Suas extraordinárias propriedades e seu imenso ramo de aplicação na nanotecnologia, fez com que houvesse uma evolução na escala de dispositivos nanométricos. Além dos nanotubos de carbono, nanotubos de outros materiais têm sido sintetizados e com propriedades similares ou as vezes até superiores. Como já apresentado o GaN tem uma enorme potencialidade para a construção de dispositivos, com isso a procura por GaN na forma de nanotubos é de especial interesse. Nosso trabalho tem por objetivo dar suporte aos trabalhos experimentais que objetivam sintetizar nanotubos de GaN . Na próxima seção descreveremos os resultados obtidos no processo de síntese de nanotubos de GaN por Goldberger e colaboradores [4].

1.2 Síntese e preparação de nanotubos de GaN

Os nanotubos de GaN foram sintetizados com sucesso pela primeira vez por Goldberger e colaboradores [4], através de um método de deposição por camadas (“*epitaxial casting*”). Para fazer estes nanotubos, primeiro foi desenvolvido um processo de deposição para crescer verticalmente nanofios de ZnO . Estas nanoestruturas com formato hexagonal, foram usadas como molde durante a deposição do GaN (figura 1.3). Submetendo estas a uma reação de deposição de vapor químico, o GaN cresce por camadas nos planos laterais na direção (110) destes nanocilindros de ZnO , formando uma fina camada.

Para a deposição de Ga e N , foi usado trimetilgalio ($Ga(CH_3)_3$) e amônia (NH_3), respectivamente. O sistema foi alimentado com um gás portador de argônio ou nitrogênio e a temperatura de deposição foi ajustada entre 600 e 700 °C. Uma vez que os nanocilindros foram revestidos com uma fina camada de GaN , os moldes de ZnO foram removidos por um processo térmico. Neste processo o ZnO pode se quimicamente extraído por amônia a alta temperatura. O aquecimento prolongado das amostras, após o revestimento de GaN em NH_3 , produz nanotubos de GaN puros, pois o nitreto de gálio é um material termicamente mais estável que o ZnO , que é evaporado, permanecendo apenas os nanotubos de GaN .

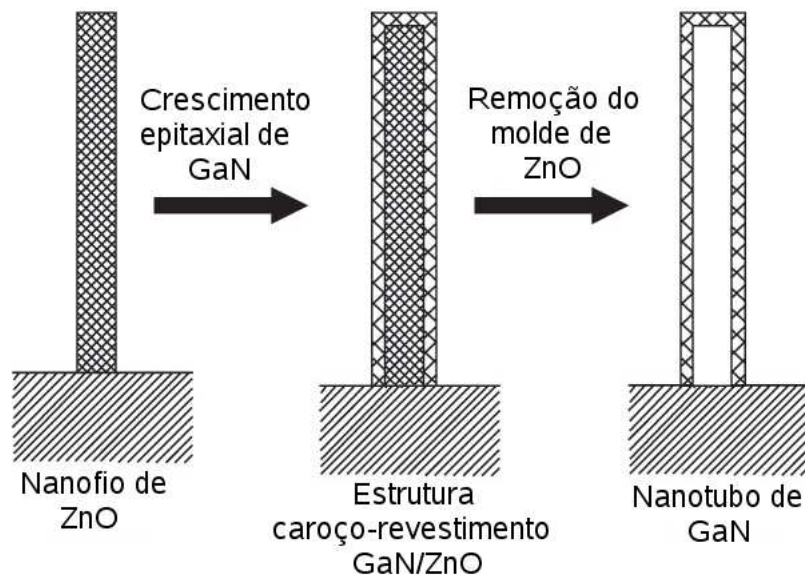


Figura 1.3: Ilustração esquemática do processo de produção de nanotubos de GaN , figura extraída da referência [4]

A figura 1.4a mostra uma imagem feita em um microscópio eletrônico de varredura (SEM) de nanofios de ZnO . Estes nanofios têm comprimento uniforme entre 2-5 μm e diâmetro de 30 a 200 nm . Na parte inserida e ampliada da figura 1.4a é demonstrado pequenas superfícies hexagonais com um corte transversal, exibindo o plano da superfície.

Após a deposição do GaN e a remoção dos moldes, a cor da amostra torna-se de branca para amarelado ou mais escura. Entretanto, a morfologia inicial dos nanofios é mantida (figura 1.4b) exceto pelo aumento no diâmetro, resultando nas nanoestruturas.

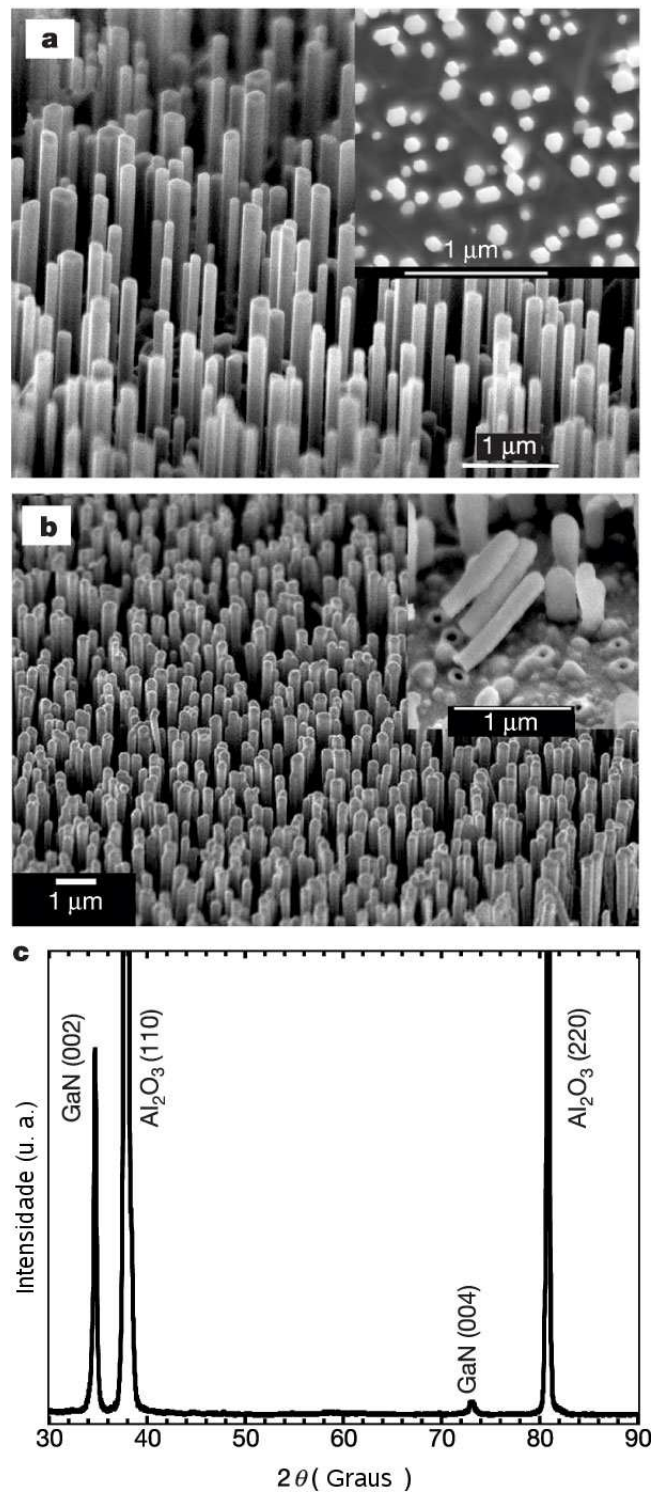


Figura 1.4: Imagem dos moldes de nanofios de ZnO na parte (a), nanotubos de GaN na parte (b) e difração de raios X das amostras de nanotubos de GaN na parte (c). Imagem inserida na parte (a) mostra um corte transversal dos nanofios de ZnO e a imagem inserida na parte (b) mostra uma fratura na interface entre o nanotubo de GaN e o substrato, figura extraída da referência [4].

As nanoestruturas de GaN aparecem com a face mais irregular que os moldes de ZnO

iniciais. De acordo com os autores, fazendo uma análise da composição final, no final da reação, existe pouco sinal de Zn . Foi feita difração de raios X na amostra e constatou-se somente picos de difração da estrutura da *wurtzita* de GaN (figura 1.4c) na direção (001), o que indicou excelente textura para o revestimento de GaN .

Na figura 1.4b a rede foi dispersada por microscopia de transmissão de elétrons (STM) para uma análise estrutural adicional, onde foi observado que a maioria das nanoestruturas exibem estrutura tubular com paredes de espessura uniforme, o diâmetro dos nanotubos varia de 30 a 200 nm e a espessura das paredes entre 5 e 50 nm . A maioria dos nanotubos tem apenas uma extremidade aberta, mas alguns tubos foram observados com ambas as extremidades abertas. Estas observações são consistentes com os estudos de TEM, onde as extremidades fechadas são observadas após o revestimento de GaN (figura 1.4b). Segundo os autores pode-se concluir que as extremidades abertas dos nanotubos eram originalmente localizadas entre o GaN e a interface do 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 1.4b.

Medidas de difração de elétrons nestes nanotubos de GaN indicam que são monocristalinos. Uma linha característica composicional investigada por energia de dispersão de espectroscopia de raios X mostra sinais bem correlacionados de Ga e N através das paredes do tubo, indicando quantidades iguais destes átomos na formação do GaN durante a deposição.

Posteriormente outros autores [18, 19] utilizando outras técnicas de síntese (MOCVD, separação a laser), relatam a produção de nanotubos de GaN . A seguir apresentamos os resultados obtidos por medidas experimentais e cálculos teóricos, envolvendo propriedades de nanotubos de GaN .

1.3 Propriedades dos nanotubos de GaN

Dadas as notáveis propriedades do GaN cristalino, espera-se que os nanotubos de GaN apresentem propriedades ainda mais relevantes, pois estes nanotubos têm um interesse especial, por possuir características ópticas e eletrônicas que são importantes para a construção de dispositivos optoeletrônicos e eletrônicos em escala nanométrica, pois o GaN é capaz de emitir luz, no comprimento de onda do azul e ultravioleta, sendo assim uma material excelente para a construção de dispositivos leitores de DVD.

Um estudo prévio mostrou que os nanotubos de GaN são estáveis e semicondutores, onde os nanotubos *zigzag* possuem gap direto, já os nanotubos *armchair* possuem gap indireto. Nos nanotubos *zigzag* o gap decresce com a diminuição do diâmetro, enquanto que nos nanotubos *armchair* este permanece aproximadamente constante. Kang e colaboradores [20], realizaram um estudo da estabilidade térmica, concluindo que os nanotubos começam a deformar sua estrutura tubular a 1850 K, desintegrando-se completamente a 2500 K, o que mostra que estes são muito resistentes a altas temperaturas.

1.4 Estrutura atômica dos nanotubos de GaN

O processo teórico para obter as estruturas atômicas para os nanotubos de GaN é análogo ao de nanotubos de carbono através do enrolamento de uma folha de grafeno. Assim, nesta seção, vamos rever o processo de enrolamento de um nanotubo de carbono para entender algumas propriedades, como por exemplo quiralidade.

Um SWNT pode ser descrito como uma folha de grafeno enrolada numa forma cilíndrica, de maneira que a estrutura pode ser considerada unidimensional com simetria axial. Em geral, o tubo exibe uma forma espiral, denominada quiralidade. A quiralidade, os vetores e grandezas importantes podem ser derivados a partir de um único vetor, denominado vetor quiral. A figura 1.5 mostra uma folha de grafeno.

Podemos definir o vetor quiral \vec{OA} que descreve a circunferência do nanotubo como sendo

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \equiv (n, m) \quad (1.1)$$

onde n e m são os números inteiros e \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os vetores unitários da rede hexagonal. O nanotubo de carbono é enrolado de tal forma que os pontos cristalográficos equivalentes O e A e o par B e B' coincidam. O vetor \vec{OB} descreve a direção do eixo do nanotubo, denominado de vetor de traslação \vec{T} .

O nanotubo também pode ser definido através do diâmetro e do ângulo quiral θ , definido entre o vetor primitivo \vec{a}_1 e o vetor quiral \vec{C}_h indicado na figura 1.5. Da figura 1.5 e usando a não-ortogonalidade dos vetores primitivos, obtemos

$$\cos \theta = \frac{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}{|\vec{C}_h| |\vec{a}_1|} = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \quad (1.2)$$

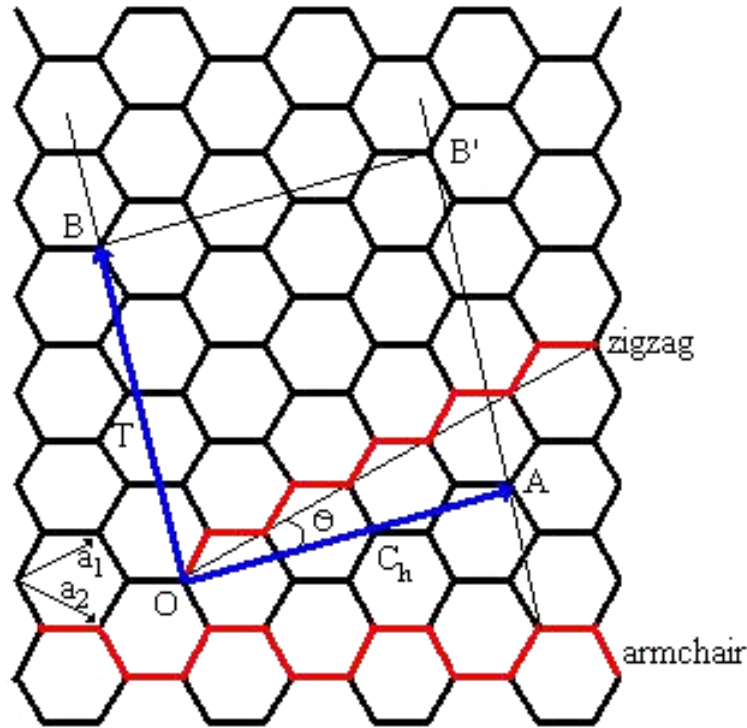


Figura 1.5: Rede hexagonal não enrolada de um nanotubo de carbono.

e o diâmetro do tubo d_t através do comprimento da circunferência

$$d_t = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \sqrt{n^2 + m^2 + nm} \cdot \frac{a}{\pi} \quad (1.3)$$

onde a é a constante da rede que é dada por $2,46 \text{ \AA}$. A forma de enrolar o nanotubo é arbitrária, mas podemos distinguir duas configurações mais simétricas, os nanotubos aquirais como os *armchair*, definido pelo vetor quiral (n,m) ou $\theta = 30^\circ$ e os *zigzag*, definidos por $(n,0)$ ou $\theta = 0^\circ$. Ambos apresentam um plano de simetria perpendicular ao eixo do tubo. Na figura 1.6 são mostrados três nanotubos: na parte (a) um *armchair* $(6,6)$, na parte (b) um *zigzag* $(6,0)$ e na parte (c) um nanotubo quiral ou misto $(6,3)$.

A quiralidade dos nanotubos de carbono dependem da forma de como é cortado o plano do grafeno. Se o plano for cortado ao longo da horizontal obtemos nanotubos do tipo *zigzag*. Por outro lado, se o plano for cortado ao longo da diagonal obtemos nanotubos do tipo *armchair*. Porém, se o plano do grafeno for cortado sob qualquer outra orientação, que não seja as anteriores, temos nanotubos do tipo misto ou quiral com $n \neq m$.

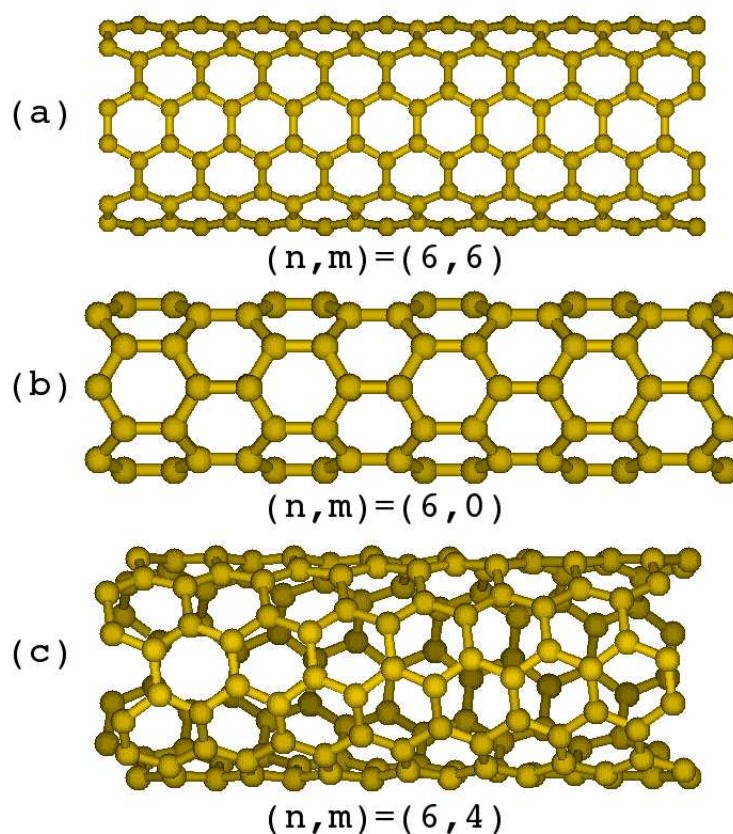


Figura 1.6: (a) nanotubo *armchair* (6,6), (b) nanotubo *zigzag* (6,0) e (c) nanotubo misto (6,4).

Assim, usando este método podemos gerar teoricamente nanotubos de GaN “enrolando” um plano de GaN e formando um cilindro. Como apresentamos nesta introdução existe um enorme interesse nas propriedades de nanotubos de GaN . Neste trabalho realizamos um estudo teórico das propriedades destes nanotubos. Avaliamos as características gerais dos nanotubos de GaN com ênfase especial para defeitos. Utilizamos o método da teoria do funcional da densidade, aproximação da densidade local para o potencial de troca e correlação, base localizada e pseudopotenciais. Nos dois próximos capítulos apresentaremos a metodologia usada e em seguida os resultados (cap.s 4 e 5) e finalmente (cap. 6) a conclusão deste trabalho.

CAPÍTULO 2

METODOLOGIA I

Com o desenvolvimento da mecânica quântica no início do século XX modelos para átomos, moléculas e sólidos foram desenvolvidos. Contudo estes modelos requerem um grande esforço computacional e além disso não existe, em nenhum modelo, uma forma explícita para a correlação eletrônica que está presente em sistemas de muitas partículas.

No caso de um cristal devemos resolver a equação de Schrödinger (sistema não relativístico) para um potencial periódico, com $V(\vec{r} + \vec{R}_i) = V(\vec{r})$ para todos os vetores de translação \vec{R}_i da rede cristalina, onde a função de onda pode ser escrita como:

$$\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}), \quad (2.1)$$

onde $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ são as funções de Bloch que têm a simetria. Se o potencial for periódico, de acordo com o teorema de Bloch podemos reescrever a equação 2.1 da seguinte forma:

$$\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.2)$$

O teorema de Bloch é fundamentado na afirmativa: Os autoestados de H podem ser escolhidos de modo que cada ψ têm associado um vetor de onde \vec{k} tal que:

$$\Psi(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \Psi(\vec{r}) \quad (2.3)$$

O primeiro modelo 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.

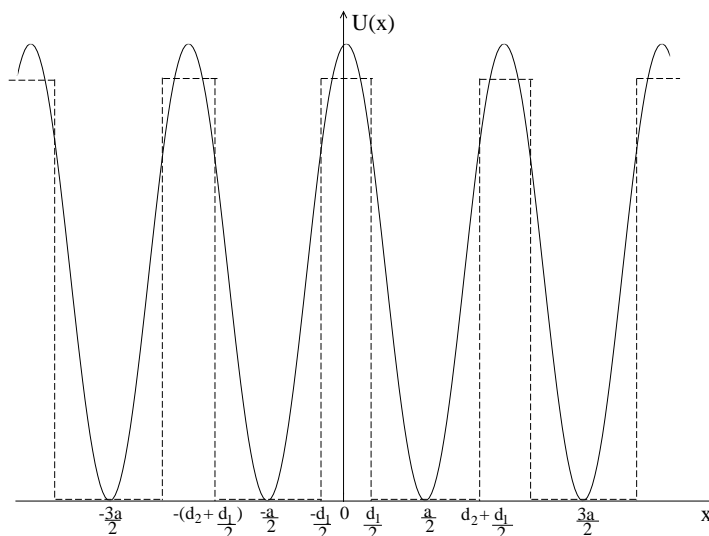


Figura 2.1: A linha contínua representa o potencial real e a linha tracejada o potencial aproximado de Kronig-Penney.

Para resolver a equação de Schrödinger para um sólido, algumas aproximações devem ser feitas. Uma primeira aproximação é aquela que permite desacoplar o movimento dos núcleos e dos elétrons, conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer ou aproximação adiabática. Mesmo com esta aproximação o problema eletrônico permanece sem solução exata. Assim, é necessário fazer novas aproximações, como a aproximação de Hartree-Fock, que permite tratar os elétrons, como sendo independentes, isto faz com que a correlação eletrônica seja excluída e transforma o problema de N elétrons em N problemas de um elétron. Porém, na maioria dos casos a correlação eletrônica é muito importante, não podendo ser ignorada ou calculada posteriormente.

Em 1964, W. Kohn e K. Hohenberg mostraram que conhecendo a densidade ρ dos elétrons em cada ponto do espaço é suficiente para determinar a energia total e portanto, as demais propriedades do sistema. Essa relação entre a energia e a densidade eletrônica é conhecida como Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Este tratamento é de grande utilidade pois não exclui a correlação e facilita a solução do ponto de vista computacional. No decorrer deste capítulo estes métodos serão discutidos mais detalhadamente, baseado 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*) [21].

2.1 Equação de Schrödinger

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

$$-i\hbar \frac{\partial \Phi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \hat{H} \Phi(\vec{r}, t), \quad (2.4)$$

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,

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}), \quad (2.5)$$

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:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_{\vec{R}_A}^2}{M_A} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_i|} + \\ & + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1(j \neq i)}^N \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^M \sum_{B=1(A \neq B)}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}. \end{aligned} \quad (2.6)$$

onde e e m_e representam os valores absoluto da carga e da massa do elétron na posição \vec{r}_i , 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. 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 2.6 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,

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}, \quad (2.7)$$

onde:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_{\vec{r}_i}^2 \quad (2.8)$$

$$\hat{V}_{ee} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1, (j \neq i)}^N \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \quad (2.9)$$

$$\hat{V}_{ext} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_i|} \quad (2.10)$$

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.

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 [22]. 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 E 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 é um método auto-consistente, que 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 [23] e de W. Kohn e J. Sham em 1965 [24]. 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 pode ser aplicada a todos os sistemas eletrônicos, em particular sistemas fortemente interagentes como são os condensados de Bose-Einstein 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 Ψ_1 , caracterizado por um hamiltoniano \hat{H}_1 e com uma energia E_1 , temos

$$E_1 = \langle \Psi_1 | \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle. \quad (2.11)$$

Onde:

$$\langle \Psi_1 | \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle = \langle \Psi_1 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_1 \rangle + \langle \Psi_1 | \hat{V}_{ext1} | \Psi_1 \rangle \quad (2.12)$$

e

$$\hat{V}_{ext1} = \sum_{i=1}^N V_1(\vec{r}_i). \quad (2.13)$$

Lembrando que:

$$\langle \Psi_1 | \widehat{V}_{ext1} | \Psi_1 \rangle = \sum_{i=1}^N \int d\vec{r}_1 \dots \int d\vec{r}_n \Psi_1(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) V_1(\vec{r}_i) \Psi_1^*(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) \quad (2.14)$$

e fazendo uso da propriedade da função delta de Dirac (veja o apêndice A), podemos reescrever a expressão 2.14 da seguinte forma:

$$\langle \Psi_1 | \widehat{V}_{ext1} | \Psi_1 \rangle = \sum_{i=1}^N \int d\vec{r}_1 \dots \int d\vec{r}_n \Psi_1(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) \int d\vec{r} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) V_1(\vec{r}) \Psi_1^*(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) \quad (2.15)$$

ou

$$\langle \Psi_1 | \widehat{V}_{ext1} | \Psi_1 \rangle = \int d\vec{r} V_1(\vec{r}) \underbrace{\sum_{i=1}^N \int d\vec{r}_1 \dots \int d\vec{r}_{i-1} \int d\vec{r}_{i+1} \dots \int d\vec{r}_N \Psi_1^* \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \Psi_1}_{=\rho(\vec{r})} \quad (2.16)$$

Assim podemos escrever:

$$\langle \Psi_1 | \widehat{V}_{ext1} | \Psi_1 \rangle = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) V_1(\vec{r}). \quad (2.17)$$

Logo:

$$E_1 = \int V_1(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \langle \Psi_1 | \widehat{T} + \widehat{V}_{ee} | \Psi_1 \rangle. \quad (2.18)$$

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 Ψ_2 que fornece a mesma $\rho(\vec{r})$.

Temos

$$E_2 = \int V_2(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \langle \Psi_2 | \widehat{T} + \widehat{V}_{ee} | \Psi_2 \rangle. \quad (2.19)$$

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

$$\begin{aligned} E_1 < \langle \Psi_2 | \widehat{H}_1 | \Psi_2 \rangle &= \int V_1(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \langle \Psi_2 | \widehat{T} + \widehat{V}_{ee} | \Psi_2 \rangle \\ &= E_2 + \int \{V_1(\vec{r}) - V_2(\vec{r})\} \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \end{aligned} \quad (2.20)$$

Da mesma forma

$$\begin{aligned} E_2 < \langle \Psi_1 | \widehat{H}_2 | \Psi_1 \rangle &= \int V_2(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \langle \Psi_1 | \widehat{T} + \widehat{V}_{ee} | \Psi_1 \rangle \\ &= E_1 + \int \{V_2(\vec{r}) - V_1(\vec{r})\} \rho(\vec{r}) d\vec{r} \end{aligned} \quad (2.21)$$

Somando-se as equações 2.20 e 2.21 chega-se a uma contradição, ou seja,

$$E_1 + E_2 < E_1 + E_2. \quad (2.22)$$

Desta forma, concluímos que não existe um segundo potencial diferente de $V_1(\vec{r}) + cte$ que resulte na mesma $\rho(\vec{r})$. Concluindo, o primeiro teorema nos diz que a densidade $\rho(\vec{r})$ do estado fundamental deve conter as mesmas informações que a função de onda do estado em questão.

Do ponto de vista prático, um observável físico designado pelo operador \hat{O} é determinado da seguinte forma:

$$O = \langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = O[\rho(\vec{r})]. \quad (2.23)$$

Assim, este será um funcional único da densidade eletrônica.

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

$$N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.24)$$

Desde que $\rho(\vec{r})$ determina simultaneamente N e $V_{ext}(\vec{r})$, ela resolve 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:

$$\rho_o \rightarrow H \rightarrow \Psi_o \rightarrow E_o. \quad (2.25)$$

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

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ext}[\rho]. \quad (2.26)$$

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

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.27)$$

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

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.28)$$

onde

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho], \quad (2.29)$$

$T[\rho]$ é a energia cinética e $V_{ee}[\rho]$ 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 $F_{HK}[\rho]$, o funcional que gera a energia do estado fundamental do sistema, gere a menor energia se e somente se a densidade tentativa 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, respectivamente, 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:

$$E[\tilde{\rho}] = \langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle = F_{HK}[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \geq \langle \Psi_o | \hat{H} | \Psi_o \rangle = E_o[\rho]. \quad (2.30)$$

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 $E_o[\rho_o(\vec{r})] < E[\tilde{\rho}]$, conforme afirma o segundo teorema de Hohenberg-Kohn. Dito de outra forma, o segundo teorema expressa que $E[\tilde{\rho}]$ 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 Ψ_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

$$E[\Psi_o] < E[\tilde{\Psi}] \quad (2.31)$$

$$\langle \Psi_o | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_o \rangle + \langle \Psi_o | \hat{V}_{ext} | \Psi_o \rangle < \langle \tilde{\Psi} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \tilde{\Psi} \rangle + \langle \tilde{\Psi} | \hat{V}_{ext} | \tilde{\Psi} \rangle \quad (2.32)$$

$$F[\rho_o] + \langle \Psi_o | \hat{V}_{ext} | \Psi_o \rangle < F[\tilde{\rho}] + \langle \tilde{\Psi} | \hat{V}_{ext} | \tilde{\Psi} \rangle \quad (2.33)$$

$$E[\rho_o] < E[\tilde{\rho}]. \quad (2.34)$$

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 das equações 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 2.26) 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 energia de correlação V_c . O potencial elétron-elétron V_{ee} (segundo termo da equação 2.26) por sua vez, também pode ser escrito como uma soma de dois termos: V_H e 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 pode ser escrita como um funcional da densidade da seguinte forma,

$$E[\rho] = \underbrace{T_s[\rho] + V_c[\rho]}_{T[\rho]} + \underbrace{V_H[\rho] + V_x[\rho]}_{V_{ee}[\rho]} + V_{ext}[\rho], \quad (2.35)$$

onde podemos unir o segundo e o quarto termo da expressão 2.35 em um único termo, chamado de potencial de troca-correlação (*exchange-correlation*), ou seja, $V_{xc}[\rho] = V_x[\rho] + V_c[\rho]$, assim 2.35 pode ser reescrita como:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + V_{xc}[\rho] + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}'. \quad (2.36)$$

O funcional acima está associado com um sistema de elétrons que não interagem entre si, pois o termo $T_s[\rho]$ não corresponde à energia cinética do sistema real. O termo $V_{xc}[\rho]$ é mais complicado pois é nele que está contido todas as informações excluídas dos outros termos.

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:

$$\int d\vec{r} \rho(\vec{r}) - N = 0, \quad (2.37)$$

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

Lagrange, μ . O funcional a ser minimizado será:

$$E[\rho(\vec{r})] - \mu \left[\int d\vec{r} \rho(\vec{r}) - N \right], \quad (2.38)$$

neste caso o multiplicador de Lagrange é o potencial químico, μ , do sistema. Vamos procurar o mínimo da equação 2.38 que consiste em fazer as derivadas funcionais em torno da densidade eletrônica e por fim igualar estas quantidades a zero da seguinte maneira:

$$\frac{\delta}{\delta \rho} \left\{ E[\rho] - \mu \left[\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right] \right\}_{\rho=\rho_o} = 0, \quad (2.39)$$

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 2.36 torna-se:

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T_s[\rho] + V_{ext}[\rho] \\ E[\rho] &= T_s[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}. \end{aligned} \quad (2.40)$$

Substituindo 2.40 em 2.39 e minimizando (veja o apêndice B) obtém-se:

$$\frac{\delta T_s[\rho_o]}{\delta \rho_o} + V_{ext}(\vec{r}) - \mu = 0. \quad (2.41)$$

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

$$\rho_o^s = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.42)$$

a solução da equação 2.41, pode ser obtida resolvendo a equação de Schrödinger de uma única partícula,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}). \quad (2.43)$$

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

$$E[\rho_o] = T_s[\rho_o] + \int \rho_o(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} = \sum_{i=1}^N \epsilon_i. \quad (2.44)$$

Para o caso de elétrons interagentes mas que serão mapeados por um sistema auxiliar não interagente a minimização será efetuada substituindo a energia dada pela expressão 2.36 na equação 2.39. Temos,

$$\frac{\delta}{\delta \rho} \left\{ T_s[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + V_{xc}[\rho] + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_o} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' - \mu \left[\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right] \right\} = 0. \quad (2.45)$$

O processo de minimização leva a expressão

$$\frac{\delta T_s[\rho_o]}{\delta \rho_o} + \frac{\delta V_{xc}[\rho_o]}{\delta \rho_o} + V_{ext}(\vec{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o} \int \frac{\rho_o(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' - \mu = 0. \quad (2.46)$$

As equações 2.41 e 2.46 são similares. A diferença entre elas é basicamente que na equação 2.41 existe um potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, enquanto que na equação 2.46, temos um potencial efetivo dado por

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta V_{xc}[\rho_o]}{\delta \rho_o} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o} \int \frac{\rho_o(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}', \quad (2.47)$$

onde por definição usamos, $V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta V_{xc}[\rho_o]}{\delta \rho_o}$. O potencial da equação 2.47 é conhecido como o potencial de Kohn-Sham.

Portanto, a equação 2.43 para um sistema de elétrons interagentes fica agora

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}), \quad (2.48)$$

onde

$$\rho_o(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2. \quad (2.49)$$

As expressões 2.47, 2.48 e 2.49 são conhecidas como as equações de Kohn-Sham, as funções $\phi_i(\vec{r})$ são os orbitais de Kohn-Sham e as energias ϵ_i são os correspondentes autovalores de Kohn-Sham.

A equação 2.49 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 2.48 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 ϵ_i .

Para derivar a expressão para a energia do estado fundamental, escrevemos uma equação análoga à expressão 2.44, ou seja:

$$\sum_{i=1}^N \epsilon_i = T_s[\rho_o] + \int \rho_o(\vec{r}) V_{eff}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.50)$$

Substituindo o valor de $V_{eff}(\vec{r})$ dado em 2.47 na equação 2.36 para $\rho = \rho_o$, temos

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int \left[V_{eff}(\vec{r}) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' - V_{xc}(\vec{r}) \right] \rho_o(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_o} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + V_{xc}[\rho_o]. \quad (2.51)$$

Usando 2.50 na equação 2.51 chega-se a expressão para a energia total do estado fundamental:

$$E[\rho_o] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_o} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' - \int \rho_o(\vec{r}) V_{xc}(\vec{r}) d\vec{r} + V_{xc}[\rho_o]. \quad (2.52)$$

A expressão 2.52 mostra que a energia 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 2.48 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 a mais conhecida é a aproximação da densidade local, também chamada de LDA (*Local Density Approximation*) que será brevemente discutida na próxima subseção.

2.3.3 Aproximações para o termo de troca-correlação

Obtidas as equação de Kohn-Sham (2.47, 2.48 e 2.49), a aplicabilidade da DFT depende diretamente da escolha de uma boa aproximação (que implica em simplicidade e precisão tão grande quanto possíveis) para o termo de troca-correlação.

A aproximação mais simples para o termo de troca-correlação é a LDA. Nesta aproximação o sistema não homogêneo é dividido em pequenos volumes, que chamamos de células e dentro destas células a energia é calculada considerando a densidade como sendo

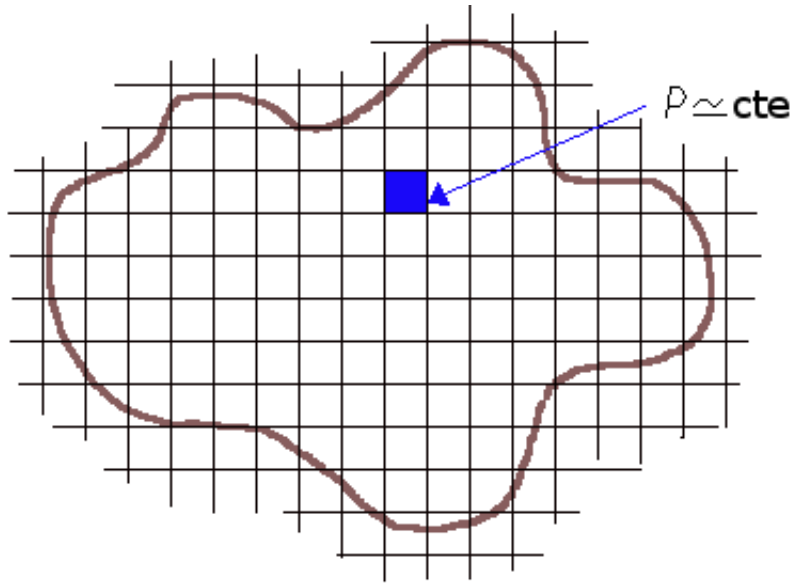


Figura 2.2: Representação esquemática da LDA.

aquela de um gás homogêneo como ilustra a figura 2.2. Assim, ao somarmos sobre todas as células teremos uma aproximação para o termo de troca-correlação do sistema como um todo.

Matematicamente tem-se:

$$V_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \sum_i v_{xc}[\rho] \left(\frac{N_i}{V_i} \right), \quad (2.53)$$

com

$$v_{xc}[\rho] = \frac{V_{xc}^{hom}[\rho]}{N}, \quad (2.54)$$

representando a energia de troca e correlação por partícula de um sistema homogêneo e,

$$\rho_i = \frac{N_i}{V_i} \quad (2.55)$$

a densidade eletrônica de cada célula.

Desta forma, para $N_i \rightarrow 0$, $V_i \rightarrow 0$ e, conseqüentemente, $\rho_i \rightarrow \rho$. Pode-se também escrever que:

$$V_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) v_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (2.56)$$

Na expressão 2.56, a função $v_{xc}[\rho(\vec{r})]$ é tratada separadamente, ou seja, $v_{xc}[\rho(\vec{r})] = v_x[\rho(\vec{r})] + v_c[\rho(\vec{r})]$. A contribuição do termo de troca (*exchange*) é bem conhecida e dada por,

$$v_x[\rho(\vec{r})] = -\frac{3e^2}{16\pi\epsilon_0} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{1}{3}}, \quad (2.57)$$

que é a energia de *exchange* para um gás de elétrons homogêneo [25].

O termo de correlação é mais complexo e não pode ser determinado exatamente nem mesmo para o caso particular de um gás de elétrons homogêneo. Com isso, aproximações para este termo devem ser efetuadas e uma das mais utilizadas é a parametrização de Perdew e Zunger [26], construída a partir dos resultados obtidos em cálculos de Monte Carlo Quântico por Ceperley e Alder [27] para um gás de elétrons homogêneo. Nos nossos cálculos, esta será a aproximação utilizada.

A princípio poderia se pensar que esta aproximação deve ser válida somente para sistemas onde a densidade eletrônica não varia muito, porém de maneira surpreendentemente ela descreve de maneira satisfatória sistemas atômicos, moleculares e cristalinos onde a densidade de partículas varia rapidamente com a posição.

Existe uma série de características bem estabelecidas acerca desta aproximação que são de caráter geral. Dentre elas pode-se afirmar que a LDA:

- ▷ descreve muito bem sistemas homogêneos sendo que tende a superestimar as energias de ionização em átomos e as energias de ligação em moléculas e sólidos, com erros de 10 a 20%;
- ▷ subestima o valor da constante de rede em sólidos entre 1 a 3%;
- ▷ os módulos de compressibilidade (*bulk modulus*) são subestimados entre 8 e 18%;
- ▷ subestima o valor da faixa proibida de energia (gap de energia) nos semicondutores e isolantes na ordem de 30% podendo chegar até 50%.

A aproximação LDA é anterior a DFT, pois nos cálculos de Thomas-Fermi esta aproximação já foi utilizada para descrever a energia cinética.

A aproximação da densidade local pode ser generalizada de forma a incluir o spin (LSDA - *Local Spin Density Approximation*), e então a expressão 2.56 passa a ser,

$$V_{xc}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho \uparrow(\vec{r}) \rho \downarrow(\vec{r}) v_{xc}[\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})] d\vec{r}, \quad (2.58)$$

onde, como é convencional, $\rho \uparrow$ é a densidade eletrônica para spin *up* e $\rho \downarrow$ a densidade eletrônica para spin *down*.

Se a densidade de carga do sistema esta longe de ser uniforme, a energia de troca e correlação calculada usando a densidade de um gás de elétrons não uniforme pode não ser uma boa escolha. Uma forma de melhorar a LDA é fazendo com que a contribuição de v_{xc} de cada célula não dependa somente da densidade local, mas também da densidade das células vizinhas. Esta aproximação é chamada de aproximação do gradiente generalizado (GGA- *Generalized*

Gradient Approximation). Nesta aproximação $V_{xc}[\rho]$ é escrito assim,

$$V_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) v_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]. \quad (2.59)$$

Esta aproximação depende da escolha de $v_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$, de modo que diferentes parametrizações levam a funcionais diferentes, ao contrário da LDA.

A GGA, em comparação com a LDA, descreve melhor energias de dissociação de moléculas e as constantes de rede de metais alcalinos e de transição. Dentre as duas aproximações descritas acima, não tem como dizer qual delas é melhor ou pior, cada uma tem suas particularidades que irão depender do problema que será estudado.

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA II

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 SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) [28,29], que foi utilizado para a realização dos cálculos de estrutura eletrônica dos sistemas investigados cujos resultados estão contidos nos capítulos 4 e 5 desta dissertação.

3.1 Teoria do pseudopotencial

Podemos pensar na configuração de um átomo, como ilustrado na figura 3.1. No centro teremos o núcleo atômico, circundado por uma nuvem de elétrons de caroço que são fortemente ligados ao núcleo, e mais externamente, encontram-se os elétrons de valência. Como estes últimos estão menos fortemente ligados ao núcleo atômico, as propriedades dos sólidos, sejam elas eletrônicas, ópticas, magnéticas ou de superfície dependem mais deles do que os elétrons de caroço. Desta forma, serão utilizadas pseudofunções de onda correspondentes apenas aos elétrons de valência, pois é conhecido que os elétrons de caroço não participam das ligações

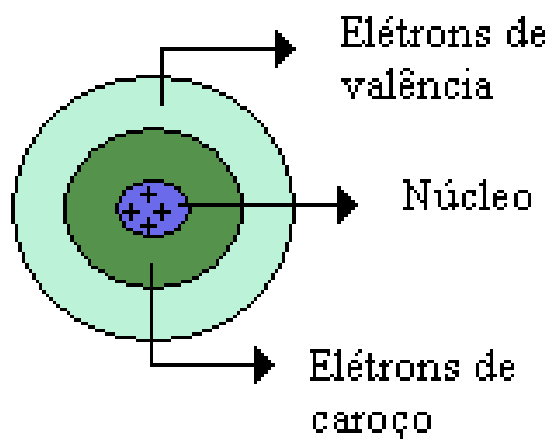


Figura 3.1: Figura ilustrativa de um átomo hipotético.

químicas e o caroço praticamente não é alterado em diferentes ambientes químicos.

O método dos pseudopotenciais vem sendo utilizado desde a década de 40 do século XX. Originalmente os pseudopotenciais foram introduzidos para simplificar os cálculos de estrutura eletrônica, substituindo os elétrons de caroço e o forte potencial iônico por um pseudopotencial atuando em pseudofunções de valência. Nesta aproximação a energia total é obtida pela expressão 2.52 substituindo-se a densidade eletrônica total pela de valência e o potencial externo pelo pseudopotencial.

Inicialmente, consideramos que os estados eletrônicos presente em moléculas e sólidos dividem-se em dois tipos: os de caroço e os de valência, como ilustrado na figura 3.1. Como já foi apresentado anteriormente, os elétrons da camada de valência são os responsáveis pelas ligações químicas. Assim, é uma aproximação razoável considerar somente os graus de liberdade dos elétrons de valência em cálculos de propriedades eletrônicas de moléculas e sólidos. No entanto, é necessário levar em consideração a ortogonalidade entre os estados de caroço e os de valência. Isto pode ser feito com a utilização de pseudopotenciais de norma conservada.

Há, na literatura, vários métodos para construir os pseudopotenciais. Podemos dividi-los em dois grandes grupos: (I) Pseudopotenciais empíricos e (II) Pseudopotenciais de primeiros princípios. O primeiro envolve sempre um conjunto de parâmetros ajustáveis os quais são capazes de reproduzir algum conjunto de dados experimentais. O segundo é construído resolvendo a equação de Schrödinger para o caso atômico. Atualmente na literatura, o segundo enfoque é mais utilizado, particularmente nos trabalhos de Bachelet, Hamann e Schlüter (BHS) [30] e de Troullier e Martins (T-M) [31]. Estes são chamados potenciais de norma conservada e seguem

um procedimento proposto por A. Zunger e M. L. Cohen [32].

Para a realização de cálculos atômicos de primeiros princípios (*ab initio*), deve-se escolher uma configuração atômica de referência. Assim, considerando que a blindagem eletrônica possui simetria esférica, os cálculos serão realizados autoconsistentemente através da solução da equação radial de Kohn-Sham:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(\rho, r) \right\} r R_{nl}(r) = \epsilon_{nl} r R_{nl}(r), \quad (3.1)$$

onde $R_{nl}(r)$ é a função de onda atômica radial de todos os elétrons de valência, sendo conhecida como função *all electron*, n e l são os números quânticos principal e de momento angular, respectivamente. $V(\rho, r)$ é o potencial autoconsistente de um elétron dado por:

$$V(\rho, r) = -\frac{Z}{r} + V_{Hartree}[\rho] + V_{xc}[\rho], \quad (3.2)$$

onde $\rho(r)$ é a densidade eletrônica para as funções de ondas ocupadas, $R_{nl}(r)$.

A formulação geral consiste em encontrar a pseudofunção apropriada tal que seja idêntica à função efetiva para um valor de r além do raio de corte r_c . A região do caroço deve ser especificada através do raio de corte para cada função de onda atômica radial. Para calcular $R_{nl}(r)$ na região do caroço utiliza-se uma função $F(r)$ analítica conveniente, sujeita a determinadas condições que serão apresentadas mais adiante. Esta função $F(r)$ possui a seguinte forma [31, 33]:

$$F(r) = r R_l^{ps}(r) = r[r^l f(r)], \quad (3.3)$$

onde $R_l^{ps}(r)$ é a pseudofunção de onda radial na região do caroço e para $f(r)$ pode ser utilizado a função exponencial $e^{p(r)}$, sendo $p(r)$ um polinômio.

Uma vez que o hamiltoniano modificado atua na pseudofunção de onda, deve-se produzir o mesmo autovalor ϵ_l (obtido da solução *all electron*) tal que a equação de Kohn-Sham torna-se:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V^{ps}(r) \right\} r R_l^{ps}(r) = \epsilon_l r R_l^{ps}(r). \quad (3.4)$$

O pseudopotencial $V^{ps}(r)$ na região do caroço é obtido com a inversão da equação 3.4:

$$V^{ps}(r) = \epsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r R_l^{ps}} \frac{d^2}{dr^2} (r R_l^{ps}). \quad (3.5)$$

Para evitar um pseudopotencial com uma singularidade na origem, a pseudofunção de onda deve comportar-se com r^l próximo a origem e não conter nós. A condição para que o pseudopotencial seja contínuo é que a pseudofunção de onda tenha derivadas primeiras e segundas contínuas.

As condições essenciais para a determinação de R_l^{ps} são [31, 34]:

(I) Os autovalores da pseudofunção de onda (PFO) e da função de onda real (FOR) devem ser iguais, para a configuração atômica de referência escolhida.

(II) A PFO e a FOR normalizadas devem coincidir acima do raio de corte r_c . Além disso, as derivadas de $F(r)$ e $rR_l(r)$ devem ser iguais no ponto $r = r_c$. Isto assegura que a pseudofunção de onda “encontra” a função de onda real de modo contínuo e diferenciável em r_c .

(III) A condição anterior implica que $\int_0^{r_c} |R_l^{ps}(r)|^2 r^2 d\vec{r} = \int_0^{r_c} |R_l(r)|^2 r^2 d\vec{r}$, ou seja, a carga contida na esfera de raio r_c é igual utilizando qualquer uma das duas funções de onda (conservação da norma).

(IV) A derivada logarítmica de PFO deve convergir para a de FOR. Além disso a derivada logarítmica em relação a energia da PFO também deve convergir para a da FOR no caso em que $r > r_c$. Desta forma, a dependência do pseudopotencial será de segunda ordem na energia, e este erro pode ser ignorado na maioria dos casos.

Se o pseudopotencial obedecer às quatro condições acima ele é chamado de pseudopotencial de norma conservada e uma transferibilidade será assegurada. Neste caso, o número de graus de liberdade para o ajuste do pseudopotencial é aumentado melhorando dessa forma a “suavização” da função de onda. Assim, o pseudopotencial será descrito por um menor número de ondas planas o que é muito importante quando se trata de sistemas contendo muitos elétrons.

Os efeitos de blindagem dos elétrons de valência dependem do ambiente químico no qual eles são colocados. Assim, se removermos os efeitos dos elétrons de valência, obteremos um pseudopotencial iônico que depende do ambiente, garantindo dessa forma uma boa transferibilidade para o pseudopotencial. Esses efeitos são calculados de forma autoconsistente para determinar a blindagem eletrônica no novo ambiente. Isto é feito subtraindo o potencial de Hartree e o potencial de troca-correlação dos elétrons de valência do potencial blindado, restando o potencial iônico

$$V_{ion,l}^{ps}(r) = V_l^{ps}(r) - V_{Hartree}^{ps}[\rho] - V_{xc}^{ps}[\rho]. \quad (3.6)$$

Há uma dependência explícita do potencial iônico com o momento angular da pseudofunção de onda, sendo que cada momento angular l “sentirá” um potencial diferente, o qual pode ser reescrito como:

$$V_{ion,l}^{ps}(r) = V_{ion,local}^{ps}(r) + \sum_l V_{nlocal}(r) \hat{P}_l \quad (3.7)$$

onde \widehat{P}_l é o operador de projeção para o momento angular l .

Separando o termo local do termo não local aumentamos a eficiência dos cálculos computacionais. $V_{ion,local}^{ps}(r)$ que é de longo alcance pode ser escolhido de forma arbitrária, porém, é vinculado a reproduzir as propriedades de espalhamento atômico.

O termo semi-local é de curto alcance e é escrito da seguinte forma:

$$V_{nlocal,l}(r) = V_{ion,l}^{ps}(r) - V_{ion,local}^{ps}(r). \quad (3.8)$$

O pseudopotencial iônico permanece inalterado durante a autoconsistência, sendo esta aproximação denominada de “aproximação de caroço congelado”.

Na expressão 3.7 o pseudopotencial foi separado em dois termos, um termo local e um segundo termo dependente do momento angular (l) que carrega todas as correções devido à não localidade do pseudopotencial.

Usando o procedimento de Kleinman e Bylander [35] o potencial semi-local dado pela expressão 3.8 pode ser transformado em um termo não local:

$$V_{nlocal,l}^{KB}(r) = \frac{|V_{nlocal,l}(r)\phi_l^{ps,O}(r)\rangle\langle\phi_l^{ps,O}(r)V_{nlocal,l}(r)|}{\langle\phi_l^{ps,O}(r)|V_{nlocal,l}(r)|\phi_l^{ps,O}(r)\rangle}, \quad (3.9)$$

onde $\phi_l^{ps,O}(r)$ é a pseudofunção de onda atômica.

Nas próximas duas subseções serão apresentados os pseudopotenciais com conservação de norma de Kerker e os pseudopotenciais de Troullier e Martins, que são uma generalização deste.

3.1.1 Pseudopotencial suave

O pseudopotencial é dito suave quando existe uma rápida convergência na energia total do sistema, sendo que este fato leva a uma rápida convergência das propriedades do sistema em relação ao aumento do número de funções base. Esta convergência deve ser obtida desconsiderando a escolha particular da estrutura cristalina, da constante de rede ou alguma posição atômica interna.

O pseudopotencial mais suave é gerado pelo procedimento de Kerker [33], onde é possível gerar e parametrizar um conjunto de pseudopotenciais de norma conservada. O primeiro passo é estender a pseudofunção de onda dentro do raio de corte com uma função analítica, a qual comporta-se com r^l para r pequeno e não tem nodos. Com isso Kerker define a pseudo-

função de onda como:

$$R^{ps}(r) = \begin{cases} R_l & \text{se } r \geq r_c; \\ r^l \exp[p(r)] & \text{se } r \leq r_c. \end{cases} \quad (3.10)$$

onde $p(r)$ é um polinômio de ordem n , sendo que n foi escolhido por Kerker como sendo 4, assim temos

$$p(r) = c_0 + \sum_{i=2}^4 c_i r^i. \quad (3.11)$$

Na expansão polinomial o coeficiente c_1 é omitido para evitar a singularidade na origem do pseudopotencial blindado, $V^{ps}(r)$. Os outros quatro coeficientes são determinados através das condições de pseudopotencial de norma conservada (apresentados anteriormente).

Invertendo-se a equação radial de Schrödinger obtemos o pseudopotencial blindado

$$V^{ps}(r) = \begin{cases} V(r) & \text{se } r \geq r_c; \\ \epsilon_l + \frac{(l+1)p'(r)}{r} + \frac{p''(r) + [p'(r)]^2}{2} & \text{se } r \leq r_c. \end{cases} \quad (3.12)$$

Uma vantagem deste procedimento é que a pseudofunção de onda $R_l^{ps}(r)$ e o pseudopotencial blindado $V^{ps}(r)$ são funções analíticas dentro do raio de corte r_c .

O método de Kerker pode ser generalizado aumentando a ordem do polinômio $p(r)$, pois os coeficientes adicionais darão o grau variacional necessário para investigar propriedades de suavidade para uma família de pseudopotenciais parametrizados.

A suavidade pode ser facilmente obtida aumentando-se o raio de corte r_c , porém esse processo compromete a transferibilidade do pseudopotencial. Para que a transferibilidade mantenha-se constante usa-se as derivadas logarítmicas do pseudopotencial original de Kerker que será uma referência para o critério de transferibilidade. O raio de corte dos pseudopotenciais gerados são ajustados até que as derivadas logarítmicas da energia igualem-se aos valores de referência.

Os pseudopotenciais de Kerker são usados até hoje em alguns trabalhos. No entanto, não são os pseudopotenciais de norma conservada mais suaves possíveis. Na subseção seguinte, será apresentado um pseudopotencial mais suave que o de Kerker, amplamente utilizado na literatura, o pseudopotencial de Troullier e Martins.

3.1.2 Pseudopotencial de Troullier-Martins

Nesta dissertação, utilizamos os pseudopotenciais de Troullier e Martins. Este pseudopotencial também obedece ao critério de conservação de norma e é um refinamento do procedi-

mento dos pseudopotenciais de Kerker apresentados previamente.

É feito, num primeiro momento, um aumento na ordem do polinômio $p(r)$, com o acréscimo no grau do polinômio conseguindo um maior grau de liberdade no que diz respeito à forma para os pseudopotenciais. A transferibilidade é garantida pelas mesmas premissas do método de Kerker. Porém, além do aumento do grau do polinômio, Troullier e Martins mostraram que o comportamento assintótico dos pseudopotenciais é dependente do valor de suas derivadas ímpares na origem. Com isso, o comportamento das pseudofunções de onda pode ser melhorado considerando todos os coeficientes ímpares do polinômio como sendo zero, que é equivalente a considerar as derivadas ímpares dos pseudopotenciais como sendo zero na origem. Um possível polinômio a ser usado é:

$$p(r) = c_0 + c_2r^2 + c_4r^4 + c_6r^6 + c_8r^8 + c_{10}r^{10} + c_{12}r^{12}. \quad (3.13)$$

Assim, para determinar os sete coeficientes, têm-se as seguintes condições: A primeira delas refere-se à conservação de norma; da segunda até a sexta refere-se à continuidade da pseudofunção de onda e das primeiras quatro derivadas em r_c e a última refere-se à curvatura do pseudopotencial blindado na origem que considera-se igual a zero.

Estes pseudopotenciais fornecem bons resultados e são utilizados na literatura por diversos grupos de pesquisas.

3.2 Funções base

As funções base mais conhecidas são as ondas planas e os orbitais do tipo gaussianos e de Slater. Para sistemas cristalinos a função base mais utilizada tem sido as ondas planas que reproduzem as condições periódicas de contorno usadas em cálculos de estrutura eletrônica para sistemas cristalinos. Entretanto, estas funções de onda apresentam uma grande desvantagem, pois é necessário um grande número de ondas planas para descrever a maioria dos átomos na natureza. Por exemplo, para um elemento simples como o silício é necessário, no mínimo, 100 ondas planas por átomo. Isto implica em um grande custo computacional de memória e tempo de CPU.

Uma maneira de aumentarmos a eficiência computacional no estudo de sistemas complexos é desenvolvermos métodos que utilizam o escalonamento linear. Nestes métodos é fundamental que tenhamos funções de base localizadas e, além disso, é necessário levarmos em

conta dois aspectos importantes: o número de funções de base por átomo e o tamanho da região de localização destas funções.

As funções base do tipo gaussianas tem a vantagem de serem muito eficientes e aplicáveis para todos os elementos da tabela periódica, inclusive metais de transição 3d. Além disso, elas são flexíveis. Por exemplo, quando modelamos um elemento de transição com uma impureza, somente as funções de mais alto momento angular da impureza têm papel relevante na determinação da densidade eletrônica do estado fundamental e na minimização da energia do sistema, o resto do sistema pode ser tratado com o conjunto base inicial. Uma outra vantagem de bases tipo gaussianas é que elas tornam a matriz hamiltoniana esparsa com o aumento do sistema. Esta característica é importante para o desenvolvimento de metodologias de escalonamento linear. A principal desvantagem para este tipo de base é a falta de sistemática para a convergência.

Um outro tipo de funções base são orbitais atômicos numéricos, que são mais flexíveis que os orbitais do tipo gaussiano. Na literatura é possível encontrarmos diferentes propostas sobre sua origem. A localização das funções base são asseguradas pela imposição de uma condição de contorno, pela adição de um potencial de confinamento ou pela multiplicação de orbitais de átomos livres por uma função de corte. Desta forma, descrevemos três principais características para o conjunto de base de orbitais atômicos: tamanho, alcance e a forma radial.

3.2.1 Base de orbitais atômicos

O SIESTA usa bases localizadas numéricas ou gaussianas. Em nosso trabalho utilizamos apenas bases numéricas estritamente localizadas.

Os orbitais de Kohn-Sham, ϕ_{KS} , podem ser expandidos em funções de base φ , que são os orbitais pseudoatômicos. Por sua vez, estes orbitais são expandidos em outras funções, as funções gaussianas que são representadas pelos seus expoentes zeta (ζ). Cada orbital é expandido em uma combinação linear de ζ , o que nos fornece uma maior liberdade variacional para o nosso problema, assim

$$\varphi = \sum_i c_i \zeta_i. \quad (3.14)$$

O número de ζ dá nome a base atômica, no SIESTA. Uma única função ζ constitui uma *single* ζ (SZ), duas funções ζ constituem uma *double* ζ (DZ), e assim sucessivamente. As

bases menos rigorosas (por exemplo SZ) tornam os cálculos mais rápidos. Bases mais rigorosas, demandarão um esforço computacional maior, porém a precisão será melhorada.

A base SZ é também conhecida como base mínima pois possui apenas uma função radial por momento angular e somente para aqueles momentos angulares que estão na valência do átomo isolado. Neste sentido é uma base mínima pois requer um pequeno número de funções para descrever os elétrons de um átomo. Com esta base podemos realizar cálculos rápidos em sistemas com um grande número de átomos, assim é possível termos noções gerais acerca das tendências qualitativas das ligações químicas e também uma boa descrição das bandas de valência. Entretanto, essa base é muito rígida para ser usada em outros cálculos que necessitam uma maior flexibilidade, tanto na parte radial quanto na parte angular.

Partindo de uma base SZ, podemos obter uma melhor descrição da parte radial adicionando uma segunda função para cada momento angular. Desta forma obteremos uma base DZ. São propostos muitos esquemas para gerarmos essas segundas funções. Na química quântica o esquema de desdobramento da valência (*split valence*) é o mais utilizado. As gaussianas mais estreitas são usadas para definir o primeiro orbital da DZ e as gaussianas mais estendidas descrevem o segundo orbital. Uma outra proposta define a segunda ζ como a derivada da primeira em relação a ocupação.

Uma extensão da idéia de *split valence* para orbitais atômicos numéricos localizados inicialmente foi desenvolvido por Sankey e Nicolaiwsky [36] sendo posteriormente utilizado por Artacho e colaboradores e tem sido usado com sucesso em uma variedade de sistemas.

Funções que correspondem a um momento angular superior podem ser adicionadas às funções de base, para garantir flexibilidade aos orbitais dos elétrons de valência quando estes formam ligações químicas. Estas funções são chamadas de funções de polarização. A base utilizada nesta dissertação é uma dupla zeta com uma função de polarização (DZP).

3.2.2 Raio de corte dos orbitais

O problema é encontrar uma maneira sistemática e eficiente de definir todos os raios de corte das funções de base, sendo que a precisão e a eficiência dos cálculos dependem desse raio. O procedimento consiste então em definir todos os raios em função de um único parâmetro chamado *energy shift*. O *energy shift* é o deslocamento de energia que cada orbital experimenta quando confinado à uma esfera finita. Essa esfera define todos os raios de uma maneira balanceada e permite a convergência sistemática das quantidades físicas para a precisão desejada, ou

seja, fazendo um cálculo atômico com uma base numérica os autovalores atômicos deverão ser iguais aos orbitais sem o corte na função base até uma determinada diferença escolhida para o *energy shift*. Quanto menor for o *energy shift* mais rigorosa deverá ser a base, portanto mais estendidas serão as funções base e maior será o raio de corte.

Uma das grandes vantagens de escolhermos orbitais atômicos localizados (orbitais que se anulam acima de um determinado raio de corte) é que as interações estendem-se a um alcance finito de camadas de vizinhos.

Além de encontrarmos uma base precisa de curto alcance, precisamos também considerar o fato de que as funções de onda de valência sejam ortogonais as funções de onda do caroço. No nosso caso utilizamos a aproximação de pseudopotenciais para descrever a interação entre os elétrons de valência e os caroços atômicos, como descrito na seção de pseudopotenciais.

3.3 Código computacional SIESTA

O código computacional SIESTA é um código totalmente autoconsistente baseado na DFT, e usa pseudopotenciais de norma conservada e uma base de orbitais atômicos numéricos flexíveis para calcular as autofunções do hamiltoniano, sendo esta aproximação denominada de Combinação Linear de Orbitais Atômicos (LCAO - devemos ter o cuidado que esta LCAO é diferente daquela mais amplamente conhecida que foi proposto por Roothan [37] em 1951). As simulações realizadas com o SIESTA são baseadas em três partes: geração dos orbitais que irão servir como base, construção das matrizes hamiltonianas de Kohn-Sham (KS) e de *overlap* (sobreposição) e ainda a resolução do hamiltoniano através do procedimento de KS.

No SIESTA as funções base são pseudo-orbitais atômicos, sendo estes orbitais de valência do estado fundamental do átomo neutro dentro da aproximação do pseudopotencial.

Para construirmos as matrizes hamiltonianas e de *overlap* utilizamos a aproximação dos pseudopotenciais não locais, sendo que o hamiltoniano de Kohn-Sham é escrito da seguinte forma:

$$H_{KS} = T + \sum_{at} V_{at}^{local}(\vec{r}) + V_{at}^{nlocal}(\vec{r}) + V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}). \quad (3.15)$$

A parte local do pseudopotencial é um operador de longo alcance que tem a forma Z/r fora do raio de corte, sendo Z a carga do pseudoíon. Para calcularmos a parte local do pseudopotencial de maneira eficiente é necessário truncá-lo. A forma proposta no código SIESTA é dividir a carga eletrônica em uma soma de cargas dos átomos neutros e isolados $\rho_o(\vec{r})$ mais uma

variação de carga $\delta\rho(\vec{r})$ que tem a informação da redistribuição de cargas devido as ligações químicas. A soma das cargas dos átomos neutros e isolados $\rho_o(\vec{r})$ é obtida através da ocupação dos orbitais de valência com cargas apropriadas

$$\rho(\vec{r}) = \rho_o(\vec{r}) + \delta\rho(\vec{r}) = \sum_{at} \rho_{at}(\vec{r} - \vec{R}_{at}) + \delta\rho(\vec{r}). \quad (3.16)$$

Da mesma forma decompondo o potencial de Hartree, temos

$$V_{Hartree}(\rho) = V_{Hartree}(\rho_o + \delta\rho) = V_{Hartree}(\rho_o) + \delta V_{Hartree}(\rho). \quad (3.17)$$

A soma da parte local do pseudopotencial mais o potencial de Hartree gerado pela densidade de carga ρ_o é definido como sendo o potencial do átomo neutro.

Para manter a neutralidade de carga este potencial deve anular-se fora do raio de corte do orbital mais estendido, desta maneira temos um potencial de curto alcance:

$$V_{at}^{neutro}(\vec{r} - \vec{R}_{at}) = V_{at}^{local}(\vec{r} - \vec{R}_{at}) + V_{Hartree}(\rho). \quad (3.18)$$

A parte não local do pseudopotencial de curto alcance depende do momento angular e é separado dentro do esquema proposto por Kleinman-Bylander. Então, o hamiltoniano pode ser reescrito como:

$$H_{KS} = T + \sum_{at} V_{at}^{neutro}(\vec{r}) + \sum_{at} V_{at}^{nlocal}(\vec{r}) + \delta V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}). \quad (3.19)$$

Os elementos de matriz dos dois primeiros termos envolvem somente integrais de dois centros que são facilmente calculados no espaço recíproco e tabeladas como uma função da distância interatômica. O terceiro termo é uma soma de pseudopotenciais blindados de curto alcance que são tabelados como função da distância dos átomos, sendo facilmente interpolada para alguns pontos do *grid* (malha) desejado. Os dois últimos termos requerem o cálculo da densidade eletrônica do *grid*.

Para fazer isto primeiramente encontramos a base de orbitais atômicos associados aos pontos do *grid* através da interpolação de tabelas numéricas. A densidade eletrônica é dada por:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\mu\nu} \rho_{\mu\nu} \phi_{\mu}(\vec{r}) \phi_{\nu}(\vec{r}), \quad (3.20)$$

onde μ e ν percorrem toda a base de orbitais atômicos ϕ_{μ} , ϕ_{ν} e $\rho_{\mu\nu}$ é um elemento da matriz densidade de um elétron.

Na descrição dos elétrons do caroço, o pseudopotencial adotado é o pseudopotencial de Troullier-Martins, sendo que na descrição dos elétrons de valência utiliza-se uma combinação

linear de pseudo-orbitais atômicos. Neste caso o problema é encontrar a energia total de Kohn-Sham que tem a seguinte forma:

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | \hat{H}_{KS} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}, \quad (3.21)$$

onde Ψ é a função de onda total do sistema, $\langle \Psi | \hat{H}_{KS} | \Psi \rangle$ é a matriz hamiltoniana e $\langle \Psi | \Psi \rangle$ a matriz de *overlap*.

Construídas as matrizes hamiltonianas e de *overlap* utiliza-se a técnica de diagonalização, obtendo as energias dos autoestados e os correspondentes autovalores do hamiltoniano. Estes orbitais são usados para a obtenção de uma nova densidade sendo que o processo de obtenção de novas matrizes hamiltonianas e de *overlap* é autoconsistente. Este processo somente irá finalizar quando as densidades de entrada e saída convergirem dentro de um critério, chamado critério de convergência. Portanto, as propriedades do sistema são obtidas através da solução autoconsistente das equações de Kohn-Sham.

Este é exatamente o procedimento que utilizamos no estudo teórico das propriedades eletrônicas e estruturais de defeitos em GaN. Nos próximos Capítulos (4 e 5) os nossos resultados serão discutidos e no Capítulo 6 apresentaremos as conclusões obtidas.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

Estudos experimentais e teóricos mostram que nanotubos de GaN 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 de nanotubos sem defeito algum, mas também de nanotubos com defeitos. Estes defeitos podem aparecer durante o crescimento ou serem criados por ações externas.

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

Nosso trabalho consiste no estudo das propriedades eletrônicas e estruturais de defeitos, como antisítios, vacâncias e impurezas substitucionais de carbono e silício em nanotubos de GaN usando cálculos de primeiros princípios. Como descrito nos capítulos 2 e 3, empregamos a DFT e resolvemos as equações de Kohn-Sham de forma autoconsistente com a Aproximação da Densidade Local (LDA) para o termo de troca e correlação. Usamos a aproximação de pseudopotenciais possibilitando assim, que os núcleos e elétrons das camadas mais internas fossem congelados (fixos) e para representar os elétrons de valência, usamos uma combinação linear de orbitais atômicos representados por funções base do tipo gaussianas, onde cada orbital é descrito pela contração de duas funções gaussianas que possuem um expoente zeta (ζ) que descreve a gaussiana. Este método é conhecido como *split valence*, o que significa que a parte eletrônica interna e a camada de valência do átomo são descritos separadamente.

Para possibilitar com que houvesse uma distorção (re-arranjo) da nuvem eletrônica utilizamos funções de polarização (momento angular de mais alta ordem, ou seja, d para os átomos envolvidos). Utilizamos também a polarização de spin, o que será necessária se desejarmos discutir a possibilidade de haver uma magnetização do sistema. Para projetar a densidade de carga no espaço direto e calcular os elementos de matriz do hamiltoniano, foi usado uma malha (grid) com uma energia de corte (*Mesh Cutoff*) de 120 Ry. A interação elétron-carço é descrita pelo pseudopotencial não-local de norma conservada de Troullier-Martins com o auxílio dos projetores de Kleinman-Bylander.

Usando um parâmetro conhecido como *Energy Shift*, as funções base possuem um alcance finito, ou seja, possuem um raio de corte r_c . Como cada função gaussiana possui um expoente ζ , temos uma liberdade de fazer com que a gaussiana com expoentes ζ_1 seja mais estreita e a gaussiana com expoente ζ_2 seja mais dispersa. Porém, deverão coincidir a partir de um certo ponto, que é chamado de r_{match} . Neste trabalho utilizamos um *Energy Shift* igual a 0,10 eV. Com isso os valores de r_c e r_{match} para as funções gaussianas que descrevem os orbitais s e p do *Ga*, *N*, *C* e *Si* estão apresentados na tabela 4.1. A figura 4.1 é uma representação esquemática das funções de base para um átomo qualquer, onde está indicado r_c e r_{match} .

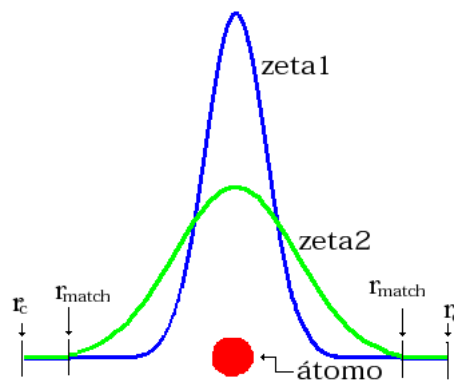


Figura 4.1: Representação gráfica das funções gaussianas com expoentes ζ_1 e ζ_2 .

As geometrias de equilíbrio dos nanotubos são obtidas minimizando a energia total, usando o cálculo de forças de Hellmann-Feynman [22] 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. O código computacional utilizado neste trabalho foi o SIESTA, o qual resolve as equações de Kohn-Sham de

Tabela 4.1: Valores de r_c e r_{match} para as funções gaussianas que descrevem os orbitais s e p do Ga , N , C e Si

	s		p	
	r_c (Å)	r_{match} (Å)	r_c (Å)	r_{match} (Å)
Ga	6,0	4,91	8,30	6,22
N	4,18	2,94	4,97	3,05
C	4,75	3,48	5,66	3,65
Si	5,67	4,53	7,11	5,26

forma autoconsistente.

Iniciamos o trabalho procurando os pseudopotenciais apropriados para o Ga e N . O pseudopotencial apropriado para o N é conhecido e já foi testado em diversos cálculos *ab initio* envolvendo nanotubos, como por exemplo, em cálculos de nanotubos de BN , AlN e BC_2N . Entretanto, não é conhecido um pseudopotencial apropriado para o Ga , assim temos que testar o pseudopotencial gerado para o Ga . Para realizar este teste usamos o GaN cristalino na fase hexagonal (*wurtzita*) e na fase cúbica (*zinc blend*), que são as duas fases mais conhecidas do cristal de GaN , como descrito no capítulo 1 e apresentado na figura 1.1 (a) e (b). Para o Ga os orbitais 3d foram mantidos na parte de caroço, com isso usamos *core-correction* para a descrição da valência que consiste em descrever a interação dos elétrons de valência com os elétrons de caroço, este método também foi usado por Van de Walle e colaboradores no estudo do GaN cristalino, mais explicações sobre este método podem ser obtidas no artigo [38]. Maiores detalhes da obtenção do pseudopotencial, como por exemplo, os raios de corte para os diferentes orbitais, podem ser encontrados na monografia de trabalho final de graduação do aluno James M. de Almeida do curso de Física da UFSM sob a orientação do prof. Paulo Piquini [39].

No processo de teste dos pseudopotenciais calculamos o parâmetro de rede, o módulo de compressibilidade volumétrica e a estrutura de bandas. Realizamos estes cálculos utilizando uma célula unitária com 4 átomos para a fase hexagonal (*wurtzita*) e 2 átomos para a fase cúbica (*zinc blend*). Para realizarmos a soma na zona de Brillouin de funções periódicas foram utilizados 18 pontos \vec{k} , gerados através do esquema de Monkhorst-Pack [40].

Para obtermos o parâmetro de rede de equilíbrio, fizemos o cálculo da energia total em função do parâmetro de rede, cujos resultados para *wurtzita* estão apresentados na figura 4.2. A partir desta figura podemos obter o valor do parâmetro a da rede hexagonal sendo que o valor

c/a foi mantido fixo ($c/a = 1,63$). Para a fase cúbica o procedimento foi similar, porém neste caso procuramos apenas o valor para o parâmetro de rede de equilíbrio.

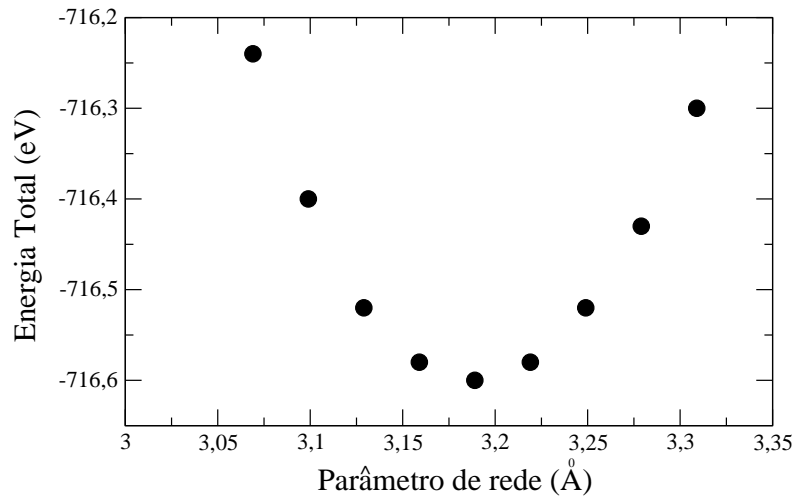


Figura 4.2: Energia total versus o parâmetro de rede a da rede hexagonal.

O módulo de compressibilidade volumétrica (*bulk modulus*) foi calculado usando a equação de estado de Murnaghan [41],

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left(\frac{V_0/V^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right) - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1}, \quad (4.1)$$

onde B_0 é o módulo de compressibilidade volumétrica a pressão zero (parâmetro de rede como sendo aquele de equilíbrio), B'_0 é a derivada em relação à pressão para uma temperatura constante, que é tomado como constante (0,529), pois muda muito pouco com a pressão. V_0 é o volume a pressão zero e V é o volume obtido para a célula unitária cujo parâmetro de rede não é aquele de equilíbrio. Os parâmetros variados para o ajuste dos dados obtidos na simulação são B_0 , V_0 e E_0 .

Na tabela 4.2 apresentamos os resultados para o parâmetro de rede e o módulo de compressibilidade volumétrica, para a fase hexagonal do *GaN* cristalino obtidos através de nossa aproximação, comparando com resultados experimentais de Leszczynski e colaboradores [42] e com outros cálculos similares de Stampfl e Van de Walle [43] e de Wright e Nelson [44], porém usando ondas planas como funções base.

Tabela 4.2: Valores para o parâmetro da rede hexagonal e para o *bulk modulus* (B_0). Experimental, obtidos através de nossa aproximação e utilizando métodos similares.

grandeza	experimental	este trabalho	ref. [43]	ref. [44]
a	3,189 Å	3,188 Å	3,193 Å	3,162 Å
B_0	2,07 Mbar	1.82 Mbar	–	2.02 Mbar

Na tabela 4.3 apresentamos os resultados para o parâmetro de rede de equilíbrio (a_0) e o módulo de compressibilidade (B_0), para a fase cúbica do *GaN* cristalino. Obtidos através de nossa aproximação (terceira coluna), valores obtidos experimentalmente (segunda coluna) por Strite e colaboradores [45] e valores obtidos utilizando metodologia similar (quarta e quinta coluna).

Tabela 4.3: Valores para o parâmetro de rede de equilíbrio (a_0) e para o *bulk modulus* (B_0) do *GaN* na fase cúbica. Experimental, calculado através de nossa aproximação e calculado usando metodos similares .

grandeza	experimental	este trabalho	ref. [43]	ref. [44]
a_0	4,50 Å	4,498 Å	4,518 Å	4,460 Å
B_0	1,95	2,26 Mbar	1,91 Mbar	1,87 Mbar

Os resultados para o parâmetro de rede e o módulo de compressibilidade volumétrica mostram que os valores encontrados para estas duas grandezas físicas, usando a nossa aproximação são muito próximos aos valores encontrado usando aproximações similares.

Calculamos também a energia de coesão do *GaN* hexagonal e cúbico, utilizando a seguinte expressão:

$$E_{coesao} = E_t - n_{Ga}E_{Ga} - n_N E_N, \quad (4.2)$$

onde E_{coesao} é a energia de coesão e E_t a energia total do sistema, n_{Ga} e n_N são os números de átomos de *Ga* e de *N* presentes no sistema, E_{Ga} (E_N) é a energia de um átomo livre de gálio (nitrogênio).

Nossos resultados mostram que a energia de coesão da fase cúbica e hexagonal são aproximadamente iguais. Obtemos -11,08 eV para a *wurtzita* e -10.99 eV para o *zinc blend*, estes resultados estão em acordo com os resultados de Chin-Yu Yeh e colaboradores [46] e Agostino Zoroddu e colaboradores [47], utilizando uma metodologia similar. Como é conhecido, o *GaN* na fase da *wurtzita* (*GaN* – *w*) é o mais estável e com isso, deste momento até o final desta dissertação, sempre que mencionarmos *GaN* cristalino estamos nos referindo ao *GaN* na fase

hexagonal na estrutura da wurtzita.

Dando sequência ao trabalho, realizamos uma comparação entre a energia de coesão do plano de GaN com a energia de coesão do cristal de GaN , obtendo que o plano possui cerca de 87% da energia do cristal. Isto nos mostra que estruturas planares, como são os nanotubos não serão fáceis de serem obtidos experimentalmente. Porém como já apresentamos no Capítulo 1, nanotubos de GaN com espessura de paredes entre 5 e 50 nm já foram obtidos através da técnica CVD [4]. Isto mostra que para a produção de nanotubos não é essencial que os planos existam, ou seja, é possível produzir uma estrutura tubular estável mesmo que a diferença entre a energia da forma cristalina e planar seja grande, como no caso do GaN .

Calculamos a entalpia de formação para o GaN na fase hexagonal e cúbica utilizando a expressão:

$$\Delta H_f = \mu_{GaN} - \mu_{Ga} - \mu_N, \quad (4.3)$$

onde μ_{GaN} é potencial químico do par GaN , μ_{Ga} e o potencial químico do Ga cristalino e μ_N é o potencial químico do N na molécula N_2 . Com este cálculo obtemos 1,87 eV para a fase hexagonal e 1,52 eV para a fase cúbica. Este resultado está em acordo com os resultados de Boguslawski e colaboradores [48] que obtém 1,7 eV para a fase hexagonal e para a fase cúbica Ramos e colaboradores [49] obtém 1,28 eV. O valor experimental para a fase hexagonal é 1,1 eV.

A estrutura de bandas para o GaN cristalino na fase hexagonal está representada na figura 4.3(a) e para a fase cúbica na figura 4.3(b). Podemos perceber que o GaN possui um gap direto de 2,5 eV para a fase hexagonal e 2,32 eV para a fase cúbica localizado no ponto Γ (centro da zona de Brillouin). Este gap amplo e direto é o que torna o GaN um importante material para construção de dispositivos optoeletrônicos. Se compararmos o valor do gap do GaN , na fase hexagonal, obtido através de nossa aproximação com o resultado experimental (3,44 eV a 4K até 3,5 a 295 K [50]), obtemos que o valor encontrado é cerca de 30% menor que o valor experimental. Este resultado deve-se ao fato de estarmos usando o método DFT com LDA e como é bem conhecido na literatura, este método subestima o valor do gap, com erros que podem chegar até 50%.

As estruturas de bandas do GaN cristalino (*wurtzita* e *zinc blend*) obtidos por nós (figura 4.3(a) e 4.3(b)) são muito similares às existentes na literatura e que foram obtidas por cálculos similares aos nossos [43, 44, 51–53]. Todos estes trabalhos apresentam um gap direto para o GaN que vai de 1,75 eV a 3,6 eV dependendo da aproximação utilizada e ser

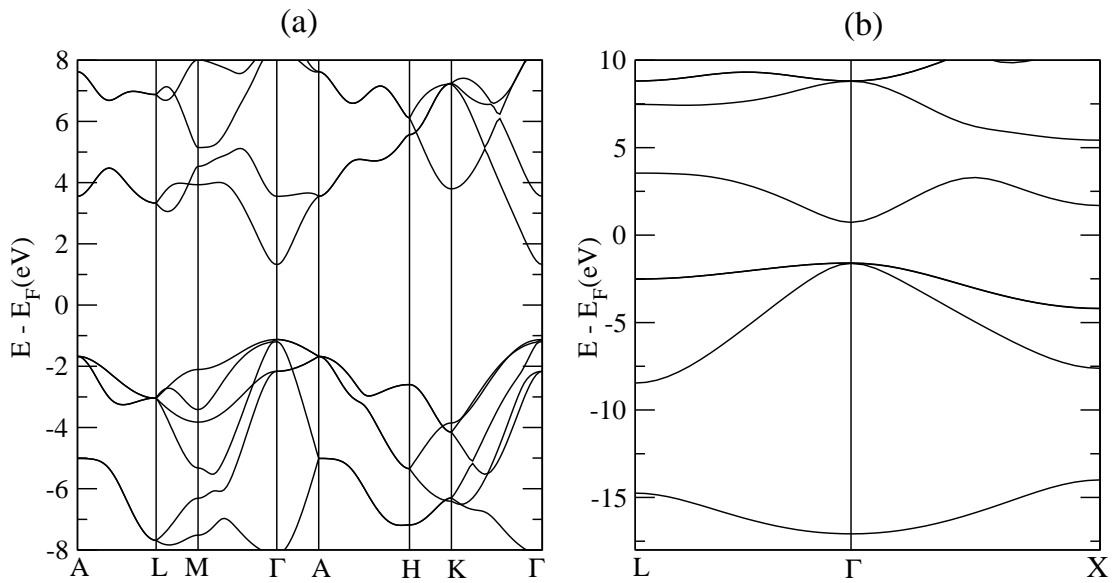


Figura 4.3: Estrutura de bandas do GaN cristal na fase hexagonal (a) e na fase cúbica (b).

wurtzita ou *zinc blend*. Sendo que para o *zinc blend* o gap é menor. Nossos resultados confirmam esta tendência, obtemos um gap de 2,5 eV para a wurtzita e de 2,32 eV para o *zinc blend*.

Como já apresentamos, o GaN tem um gap direto o que faz com que este seja apropriado para dispositivos ópticos. Quando temos um semiconductor 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 semiconductor 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 temos a conservação do momento. Assim, para ocorrer a emissão de um fóton em um semiconductor de gap indireto a conservação do 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 do GaN , pois esse semiconductor possui gap direto e com isso podemos ter uma emissão eficiente de fótons.

Assim, com estes resultados, podemos concluir que o pseudopotencial gerado para o Ga e para N bem como a base utilizada apresenta uma confiabilidade, cujos erros encontrados estão da mesma ordem de grandeza que demais cálculos que utilizam a DFT.

4.1 Estabilidade e propriedades eletrônicas dos nanotubos de GaN

Os testes realizados para o *GaN* cristalino não garantem que o mesmo sucesso será obtido por estudos com planos e nanotubos de *GaN*. Com isso continuamos o trabalho de teste da metodologia. A próxima etapa foi fazer um estudo da variação da energia de coesão de nanotubos de *GaN* em função do diâmetro. Os resultados obtidos para a energia de coesão por unidade de *GaN* em função do diâmetro dos nanotubos, estão resumidos na figura 4.4. Nesta figura utilizamos como referência a energia de coesão do plano de *GaN* (nanotubo de diâmetro infinito).

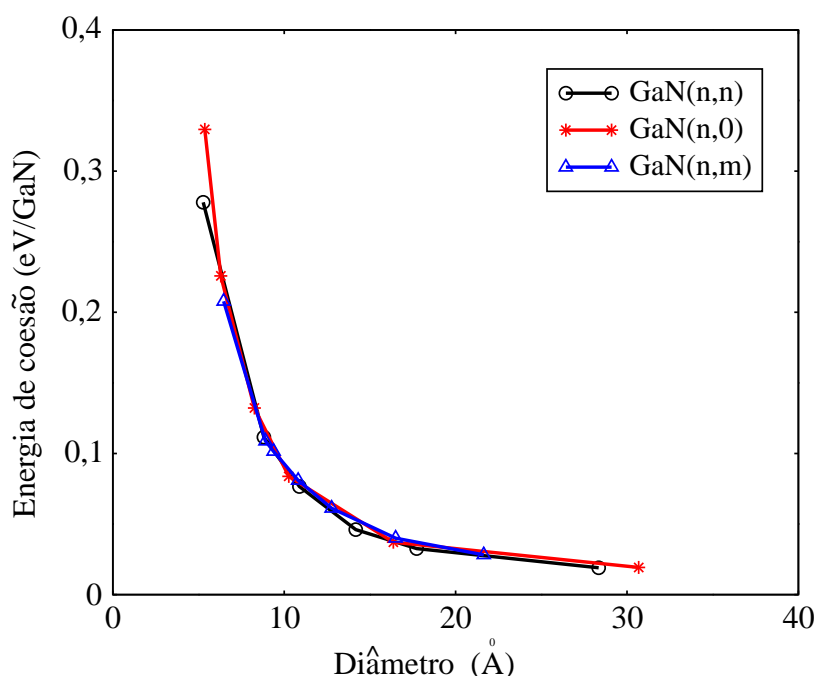


Figura 4.4: Energia de coesão versus diâmetro.

Estudos similares foram realizados por Lee e colaboradores [54] usando a DFT, base de ondas planas e LDA. Usando esta metodologia, os autores fizeram um estudo para nanotubos de *GaN zigzag* e *armchair* de diferentes diâmetros e similares aos nossos resultados, obtiveram que quanto maior é o diâmetro menor (mais negativa) é a energia de coesão por unidade de *GaN* e a quiralidade praticamente não influencia na energia de coesão.

Analisando a figura 4.4 podemos observar que a energia de coesão decresce com o aumento do diâmetro do nanotubo. Isso era esperado, pois como foi obtido para nanotubos compostos por outros elementos (*C*, *Si*, *SiC*, *BN*, *BC₂N*, entre outros), quanto maior é o diâmetro

do nanotubo menor é a energia associada a passagem da forma planar para a forma tubular, conhecida na literatura como energia devido a tensão existente no material ou simplesmente energia de *strain*.

Utilizando esta mesma metodologia, calculamos a energia de *strain* para nanotubos de *C*, *BN* e *BC₂N*. Os valores obtidos para esta energia e dos diâmetros dos nanotubos, estão listados na tabela 4.4. Estes resultados estão em acordo com os existentes na literatura. Mintmire e Write [55] e Blase e colaboradores [56], usando cálculos de primeiros princípios, calcularam a energia de *strain* para nanotubos de *C* e *BN*, obtendo 0,1 eV/atom e 0,09 eV/atom. Através da energia de *strain* existente na literatura para diferentes nanotubos Mingwen Zhao e colaboradores [57], construíram um gráfico da energia de *strain* versus diâmetro para nanotubos de *AlN*, *BN*, *C* e *GaN*, onde fica claro que o *strain* dos nanotubos de *GaN* é similar ao *strain* dos nanotubos de *C*, *BN* e *BC₂N*. Esta similaridade na energia de *strain* dos nanotubos de diferentes materiais, mostra que a maior dificuldade de obtermos as formas cilíndricas esta em primeiro obter estruturas planares estáveis.

Tabela 4.4: Valores encontrados para a energia de *strain* de nanotubos *zigzag* (10,0) de *C*, *BN*, *BC₂N* e *GaN*, utilizando a nossa metodologia. Junto é apresentado o diâmetro dos nanotubos.

	C	BN	BC ₂ N	GaN
diâmetro Å	8	8	8	10
E_{coes} (eV/atom)	0,11	0,084	0,099	0,043

Antes de analisarmos nanotubos de *GaN* com defeitos, vamos continuar a análise de nanotubos sem defeito. Para discutirmos algumas propriedades, escolhemos os nanotubos *zigzag* (10,0) e *armchair* (6,6) que possuem diâmetros de 10,4 Å e 11,2 Å, respectivamente, que estão apresentados na figura 4.5. Estes nanotubos foram escolhidos por possuírem dimensões que permitem que cálculos computacionais possam ser realizados e efeitos do tipo curvatura e quiralidade possam ser identificados.

Para estudarmos as propriedades destes nanotubos usamos condições de contorno periódicas e supercélulas. Como em nossos cálculos não pretendemos analisar a interação entre os nanotubos usamos uma supercélula com 20 Å nas direções perpendiculares ao eixo do nanotubo (direção *z*) fazendo com que as paredes de diferentes nanotubos tenham uma separação de aproximadamente 9,5 Å. Na direção do eixo do nanotubo usamos simetria translacional e o comprimento da célula foi de 16,62 Å para o nanotubo (10,0) e 15,9 Å para o nanotubo (6,6).

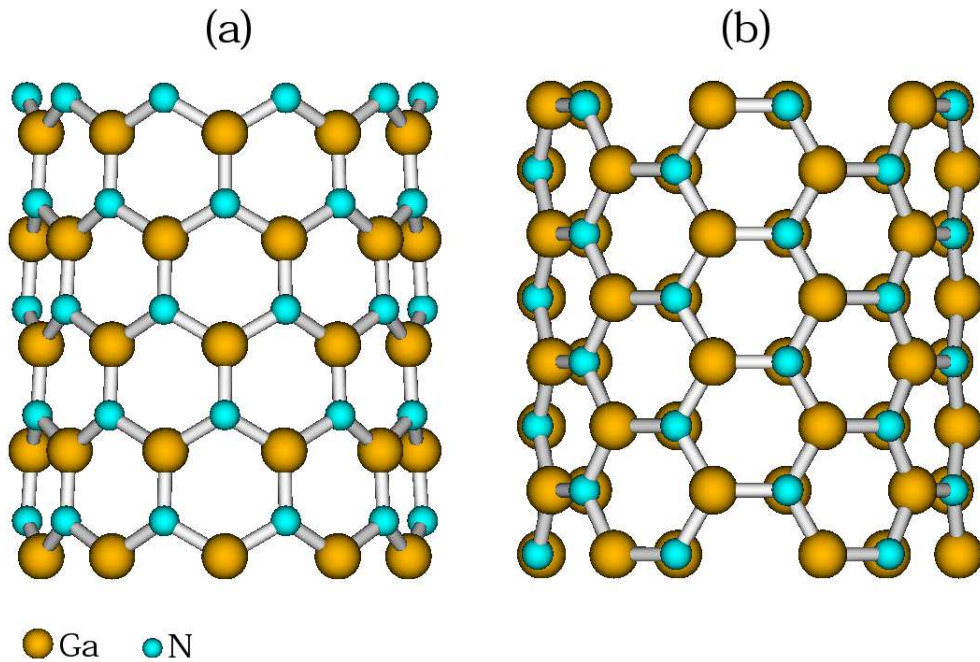


Figura 4.5: Geometria dos nanotubos de GaN (a) zigzag (10,0) e (b) armchair (6,6). As esferas amarelas representam os átomos de gálio e as azuis os átomos de nitrogênio.

Convém salientar que a unidade básica convencional do nanotubo (10,0) contém 40 átomos e a do nanotubo (6,6) 24 átomos. As supercélulas usadas possuem 3 unidades básicas de GaN para o nanotubo *zigzag* e 5 para o nanotubo *armchair*, o que faz com que cada uma das supercélulas contenha 120 átomos. Para realizar os cálculos poderíamos ter usado a célula unitária fundamental, no entanto, construímos estas células maiores, pois como veremos posteriormente, esta construção fará com que as interações entre os defeitos possam ser desprezadas.

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 [40]. Usamos uma malha descrita por uma matriz

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{pmatrix}$$

com um ponto de partida, $k_{inicial} = 0,5; 0,5; 0,5$ em unidades de π/a . Neste caso obtivemos para

o (10,0) e o (6,6) dois pontos especiais; que para o (10,0) são

$$\begin{aligned}\vec{k}_1 &= 0,083123\frac{\pi}{a}\vec{i} \quad 0,083123\frac{\pi}{a}\vec{j} \quad 0,033335\frac{\pi}{a}\vec{k} \quad \text{com peso de } 2/3; \\ \vec{k}_2 &= 0,083123\frac{\pi}{a}\vec{i} \quad 0,083123\frac{\pi}{a}\vec{j} \quad 0,100004\frac{\pi}{a}\vec{k} \quad \text{com peso de } 1/3;\end{aligned}$$

e para o (6,6)

$$\begin{aligned}\vec{k}_1 &= 0,083123\frac{\pi}{a}\vec{i} \quad 0,083123\frac{\pi}{a}\vec{j} \quad 0,03484\frac{\pi}{a}\vec{k} \quad \text{com peso de } 2/3; \\ \vec{k}_2 &= 0,083123\frac{\pi}{a}\vec{i} \quad 0,083123\frac{\pi}{a}\vec{j} \quad 0,104551\frac{\pi}{a}\vec{k} \quad \text{com peso de } 1/3.\end{aligned}$$

Como teste usamos mais pontos \vec{k} (3 pontos) porém o resultado permanece praticamente inalterado. O resultado para a energia de coesão por unidade de GaN destes nanotubos foi de -9,83 eV para o *zigzag* e -9,84 eV para o *armchair*. Esta energia de coesão é cerca de 87% em relação a fase mais estável do GaN que é o cristal na fase *wurtzita*, isto mostra que, os nanotubos são estruturas metaestáveis em comparação com a formação da *wurtzita*, porém possuem energia de coesão muito próxima ao plano de GaN . A distância de ligação $Ga - N$ nos nanotubos é de 1,85 Å e para o plano é 1,84 Å, este estiramento das distâncias de ligação é a devido ao *strain* existente. A distâncias $Ga - N$ para os nanotubos e plano são similares, porém são bem menores que as da *wurtzita* cujo valor obtido foi de 1,95 Å, isto mostra que as estruturas de nanotubo e plano são bem diferentes das estruturas do cristal.

Uma vez estudado a estabilidade dos nanotubos, passaremos para as propriedades eletrônicas. Na figura 4.6 apresentamos as estruturas de bandas dos nanotubos, na parte (a) para o nanotubo *zigzag* (10,0) e na parte (b) para o nanotubo *armchair* (6,6).

Como podemos notar na figura 4.6, diferentemente dos nanotubos de carbono e similar aos de BN , SiC e BC_2N , estes serão sempre semicondutores. O nanotubo *zigzag* (10,0) tem um gap direto de 2,5 eV no ponto Γ , enquanto que o nanotubo *armchair* (6,6) tem um gap indireto de 2,6 eV cujo topo da banda de valência esta, em aproximadamente 0,8 ao longo da direção ΓX e o fundo da banda de condução no ponto Γ . Estes resultados estão em acordo com os resultados de Lee e colaboradores, que obtiveram um gap direto de 2,16 eV para o nanotubo *zigzag* (9,0) com diâmetro de 8,81 Å e um gap indireto de 2,15 eV para o nanotubo *armchair* (5,5) com diâmetro de 8.47 Å, com o topo da banda de valência aproximadamente na metade da zona de Brillouin. Observaram também que o gap dos nanotubos *zigzag* decresce com o decréscimo do diâmetro, enquanto que para os nanotubos *armchair* permanece praticamente

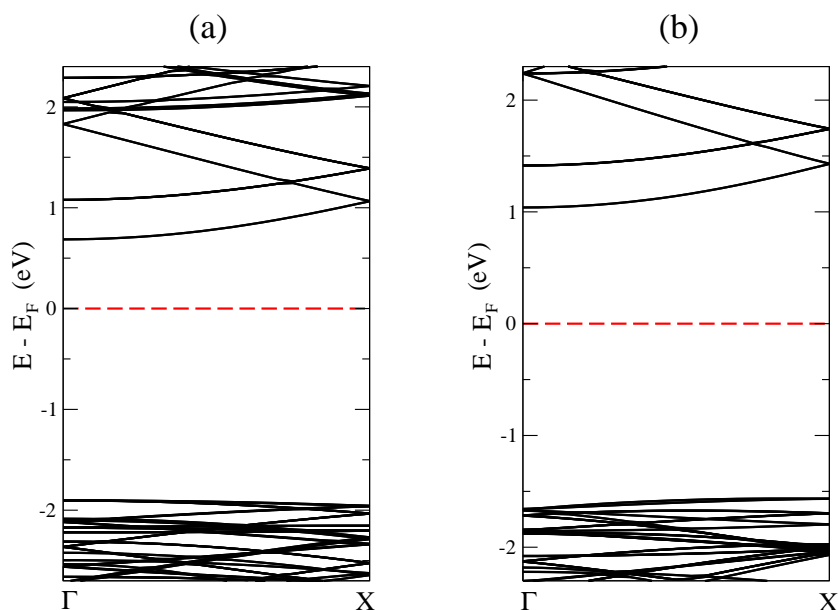


Figura 4.6: Estrutura de bandas dos Nanotubos de GaN . (a) Nanotubo *zigzag* (10,0) e (b) nanotubo *armchair* (6,6). A linha tracejada em vermelho indica a energia de Fermi.

constante. Este resultado também é observado no nosso trabalho, onde obtemos para o nanotubo (10,0) com diâmetro de 10,4 Å um gap de 2,7 eV e para o nanotubo (30,0) com diâmetro de 30,6 Å um gap de 2,55 eV.

Estes resultados obtidos para os nanotubos de GaN (sem defeitos) estão em boa concordância com os cálculos existentes na literatura e citados ao longo deste Capítulo. O que mostra que o nosso método de cálculo pode ser aplicado para nanotubos de GaN . Uma vez estudado os nanotubos sem defeito, utilizamos esta metodologia para o estudo da estabilidade e propriedades eletrônicas de defeitos, como antisítios, vacância e impurezas substitucionais, que serão descrito no próximo Capítulo.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS - DEFEITOS

Como foi descrito no Capítulo 1, onde apresentamos o processo de crescimento dos nanotubos de GaN , estes nanotubos são crescidos longe do equilíbrio termodinâmico. Isto provavelmente induz a presença de defeitos nestes nanotubos.

Os defeitos mais prováveis de ocorrerem são os antisítios, vacâncias e impurezas substitucionais. Neste trabalho estamos considerando um único defeito por supercélula o que significa que estamos analisando um nanotubo infinito com densidade de defeitos constante. A densidade de defeitos tanto para o nanotubo (6,6) como para o nanotubo (10,0) é aproximadamente de 0,06 defeitos/Å. Como veremos para a supercélula utilizada, os defeitos “podem” ser considerados como isolados. A seguir apresentamos os resultados obtidos para os dois nanotubos escolhidos, o *zigzag* (10,0) e o *armchair* (6,6).

5.1 Antisítios

Propriedades estruturais e eletrônicas de defeitos do tipo antisítios já foram investigadas em nanotubos compostos por outros elementos utilizando cálculos de primeiros princípios, como exemplo, podemos citar os trabalhos em nanotubos de BN , SiC e BC_2N [58–60].

Os antisítios são provavelmente os defeitos mais comuns em nanotubos de GaN , pois durante o processo de crescimento um átomo de Ga pode ocupar um sítio de um átomo de N ou vice-versa. Estudamos a estabilidade e as propriedades eletrônicas dos dois possíveis antisítios em nanotubos de GaN :

(I) Ga no sítio do N (Ga_N). Quando o átomo de Ga ocupa o sítio do átomo de N , temos

a formação de três ligações $Ga - Ga$, sendo que inicialmente o átomo de N que foi substituído pelo átomo de Ga , fazia três ligações $Ga - N$ com seus primeiros vizinhos.

(II) N no sítio do Ga (N_{Ga}). Neste caso, um átomo de N ocupa o sítio de um átomo de Ga , formando três ligações $N - N$ com seus primeiros vizinhos.

Na figura 5.1 estão representados estes antisítios. Na parte (a) e (c) apresentamos o antisítio Ga_N e nas partes (b) e (d) o antisítio N_{Ga} para os nanotubos (10,0) e (6,6), respectivamente. Nestas figuras estão apresentadas as distâncias de ligação $Ga - Ga$, $N - N$ do átomo no antisítio com seus vizinhos e as distâncias de ligação entre vizinhos próximos ao antisítio, onde os valores estão em Å.

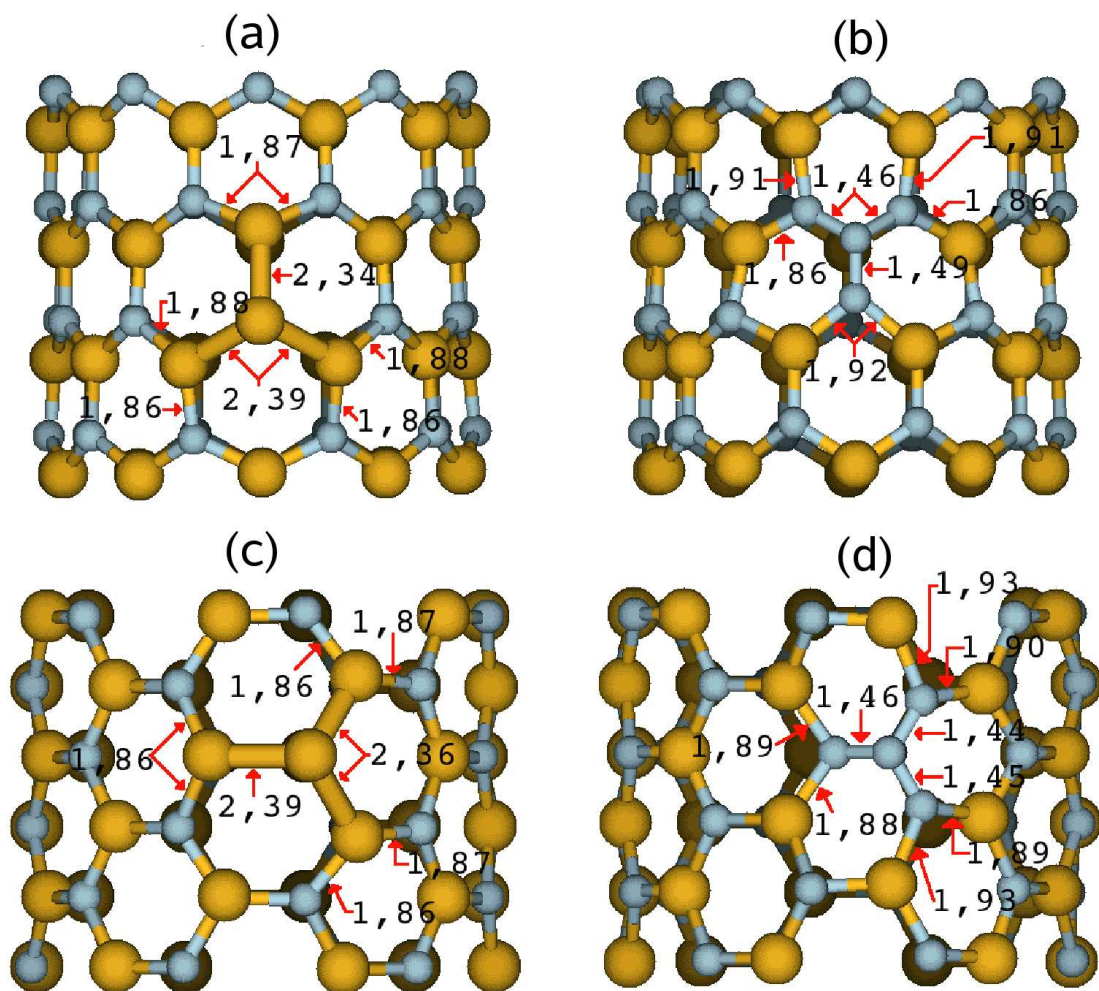


Figura 5.1: Ilustração dos nanotubos de GaN quando antisítios estão presentes. Na parte (a) antisítio Ga_N , na parte (b) antisítio N_{Ga} para o nanotubo (10,0), na parte (c) antisítio Ga_N e na parte (d) antisítio N_{Ga} para o nanotubo (6,6). As esferas amarelas representam os átomos de Ga e as azuis os de N .

No caso do antisítio Ga_N , após otimizar a geometria, o átomo de gálio (defeito), se

desloca da parede do nanotubo para fora de 1,27 Å no nanotubo (10,0) e 1,34 Å no nanotubo (6,6). Este deslocamento ocorre porque o raio covalente do gálio (1,26 Å) é maior do que o do nitrogênio (0,75 Å). As ligações do gálio com os primeiros vizinhos (átomos de gálio) são em média de 2,38 Å, e as distâncias entre os átomos próximos ao defeito foram apenas ligeiramente modificadas, como ilustra a figura 5.1 (a) e (c).

Para os antisítios N_{Ga} o átomo de nitrogênio desloca da parede do nanotubo para fora de 0,13 Å no nanotubo (10,0) e 0,11 Å no nanotubo (6,6). As ligações formadas com seus primeiros vizinhos são, em média, de 1,46 Å para ambos os nanotubos. Como a ligação $Ga - N$ é em média 1,85 Å, para o caso sem defeito, isto fez com que houvesse um deslocamento dos primeiros vizinhos na direção do defeito. As variações das posições dos átomos até segundos vizinhos, podem ser observadas na figura 5.1 (b) e (d).

Como podemos observar a presença dos antisítios produziu uma grande relaxação estrutural. Isto muito provavelmente fará com que a energia de formação desses defeitos seja alta. Para calcularmos a energia de formação para os antisítios X_y (átomo X no sítio do átomo y) foi utilizada a seguinte expressão:

$$E_{form}[X_y] = E_t[NT + X_y] - E_t[NT] - \mu_x + \mu_y, \quad (5.1)$$

onde E_{form} é a energia de formação, $E_t[NT + X_y]$ e $E_t[NT]$ são as energias totais do sistema com e sem defeito. Temos que μ é o potencial químico dos átomos envolvidos no defeito. Em nosso trabalho, os potenciais químicos (μ_{Ga} e μ_N) são calculados como a energia total por átomo da fase cristalina do gálio e da molécula de N_2 .

Entretanto, os processos de crescimento dos nanotubos de GaN podem ocorrer em condições onde o sistema é rico em gálio, ou seja, tem mais gálio no sistema que nitrogênio ou rico em nitrogênio, neste caso mais nitrogênio que gálio, contudo, a condição de equilíbrio termodinâmico

$$\mu_{Ga} + \mu_N = \mu_{GaN}, \quad (5.2)$$

onde μ_{GaN} é o potencial químico para o par GaN do nanotubo (sem defeito) deve ser respeitado. Desta forma, tem-se dois processos limites para o crescimento de nanotubos de GaN : (1) sob condições de crescimento rico em gálio, onde o potencial químico do gálio é o potencial químico do gálio cristalino, ou seja, $\mu_{Ga} = \mu_{Ga}^{crystal}$ e o potencial químico do nitrogênio é obtido por:

$$\mu_N = \mu_{GaN} - \mu_{Ga}^{crystal}; \quad (5.3)$$

(2) sob condições de crescimento rico em nitrogênio, nesta condição o potencial químico do nitrogênio é o potencial químico da molécula N_2 , ou seja, $\mu_N = \mu_{N_2}^{N_2}$ e o potencial químico do gálio é obtido por:

$$\mu_{Ga} = \mu_{GaN} - \mu_{N_2}^{N_2}. \quad (5.4)$$

Considerando as condições de crescimento rico em Ga ou rico em N , podemos simular os ambientes mais favoráveis onde os antisítios poderão ser formados. Os resultados para as energias de formação dos antisítios sob condições de crescimento rico em Ga ou rico em N estão na tabela 5.1

Tabela 5.1: Energia de formação (eV) para os antisítios nos nanotubos de GaN *zigzag* (10,0) e *armchair* (6,6) sob condições de crescimento rico em Ga ou rico em N .

Energia de Formação (eV)				
<i>zigzag</i> (10,0)			<i>armchair</i> (6,6)	
Antisítio	Rico em Ga	Rico em N	Rico em Ga	Rico em N
Ga_N	2,92	4,16	3,17	4,42
N_{Ga}	5,20	3,97	4,96	3,71

Analisando a energia de formação para os antisítios nos nanotubos de GaN podemos perceber que, Ga_N apresenta energia de formação mais baixa, quando o sistema é crescido em condições ricas em Ga , enquanto que N_{Ga} apresenta energia de formação baixa quando o sistema é crescido em condições ricas em N . Como era de se esperar, pois quando o nanotubo é crescido sob condições rico em Ga tem mais átomos de Ga que N no sistema, desta forma, o sistema gasta menos energia para ser formado se um átomo de Ga ocupar o sítio de um átomo de N ao invés do N ocupar um sítio de Ga . Para o caso de crescimento sob condições rico em N , o sistema gasta menos energia para ser formado se um átomo de N ocupar o sítio de um átomo de Ga .

Para efeitos de comparação calculamos as energias de formação destes defeitos no GaN cristalino utilizando uma célula unitária de 72 átomos. Nosso resultados, juntamente com outros resultados teóricos, que utilizam metodologia similar [61, 62] estão apresentados na tabela 5.2.

Tabela 5.2: Energia de formação em eV para os antisítios em GaN cristalino utilizando a metodologia apresentada neste trabalho e valores teóricos existentes na literatura obtidos com métodos de cálculo semelhante. Os valores apresentados nas ref. [61, 62] foram por nós extraídos de gráficos, portanto uma pequena imprecisão pode estar contido da ordem de centésimos de eV.

Energia de Formação (eV)				
neste trabalho			ref. [61, 62]	
Antisítio	Rico em Ga	Rico em N	Rico em Ga	Rico em N
Ga_N	6,21	10,15	8,10 ⁶⁰	11,0 ⁶¹
N_{Ga}	9,10	5,36	7,85 ⁶⁰	5,70 ⁶¹

Fazendo uma comparação entre a energia de formação dos antisítios nos nanotubos de GaN e a energia de formação dos antisítios no GaN cristalino, obtemos como resultado, que a energia de formação dos antisítios nos nanotubos é em média cerca da metade da energia de formação destes defeitos em GaN cristalino. Desta forma, do ponto de vista energético para o GaN , é mais vantajoso formar antisítios em nanotubos que em cristal. Este resultado já era esperado, pois para os nanotubos temos apenas uma camada de átomos (parede), acima e abaixo desta não tem outras camadas, assim tem mais espaço livre no nanotubo que no cristal para a relaxação dos átomos, o que faz com que a energia de formação seja menor. O fato destes defeitos serem detectados experimentalmente no cristal de GaN e apresentarem energia de formação mais baixa em nanotubos que no cristal, sugere que estes defeitos, muito provavelmente, estarão presentes em nanotubos de GaN .

Uma vez obtido a estabilidade, passaremos a estudar as propriedades eletrônicas dos nanotubos de GaN quando antisítios estão presentes. Na figura 5.2 estão representadas as estruturas de bandas para os antisítios nos nanotubos de GaN , onde podemos observar que os antisítios Ga_N e N_{Ga} , tanto para o nanotubo (10,0) como para o (6,6), dão origem a níveis de defeito profundos no gap.

Para o antisítio Ga_N (fig. 5.2 (a) e (b)) dois níveis de defeitos estão localizados na metade inferior do gap (mais próximo do topo da banda de valência do que o fundo da banda de condução), que estão destacados com os símbolos v_1 , v_2 e o terceiro nível (vazio) e representado por c_1 encontra-se no meio do gap: os níveis ocupados estão localizados, aproximadamente, a 0,3 eV acima do topo da banda de valência para o nanotubo (10,0), para o (6,6) um nível está localizado, aproximadamente, a 0,1 eV e o outro a 0,6 eV acima do topo da banda de valência e o nível vazio localizado, aproximadamente, a 1,5 eV acima do topo da banda de valência para

ambos os nanotubos. No caso do nanotubo (10,0) os dois níveis de energia que estão ocupados, estão separados um do outro de 0,1 eV, já para o nanotubo (6,6) essa separação é de 0,5 eV.

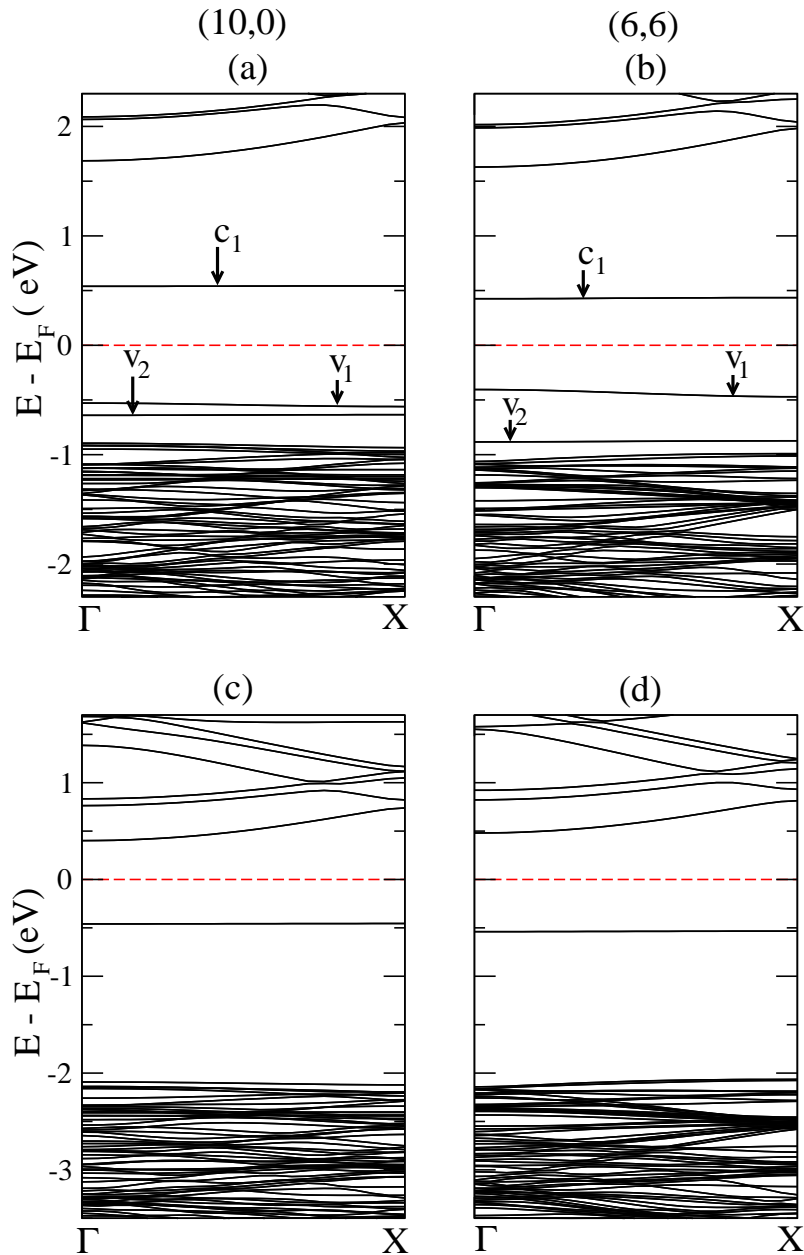


Figura 5.2: Estrutura de bandas, na parte (a) para o antisítio Ga_N no nanotubo (10,0) e na parte (b) para o nanotubo (6,6), na parte (c) para o antisítio N_{Ga} no nanotubo (10,0) e na parte (d) para o nanotubo (6,6). A linha tracejada em vermelho representa a energia de Fermi.

Para o antisítio N_{Ga} (fig. 5.2 (c) e (d)) existe um único nível de defeito que está ocupado e localizado na metade superior do gap (mais próximo do fundo da banda de condução do que o topo da banda de valência) distando aproximadamente 1,5 eV do topo da banda de valência, tanto para o nanotubo (10,0) como para o nanotubo (6,6). A dispersão destes níveis ao longo da

direção ΓX é praticamente nula, indicando estados de defeito altamente localizados.

Podemos observar que estes antisítios não mudam o caráter semiconductor dos nanotubos, pois o nível de Fermi não cruza estes níveis. Também podemos observar que para estes defeitos não existe uma separação de spin, o que era de esperar, pois nestes defeitos não tem elétron desemparelhado no sistema, tem dois elétrons a mais no caso do antisítio N_{Ga} e dois a menos no antisítio Ga_N . Estes resultados são similares aos resultados encontrados para nanotubos de BN [58, 59] que igualmente ao GaN é um nanotubo constituído por elementos III e V da tabela periódica.

O diagrama da densidade de estado projetada (PDOS) para os nanotubos de GaN mostra que o máximo da banda de valência provém dos orbitais 2p dos átomos de N localizados longe do defeito, enquanto que o mínimo da banda de condução é governado pelos orbitais 4p dos átomos de Ga localizados longe do defeito. Estes estados estão indicados na figura 5.3 pela região sombreada.

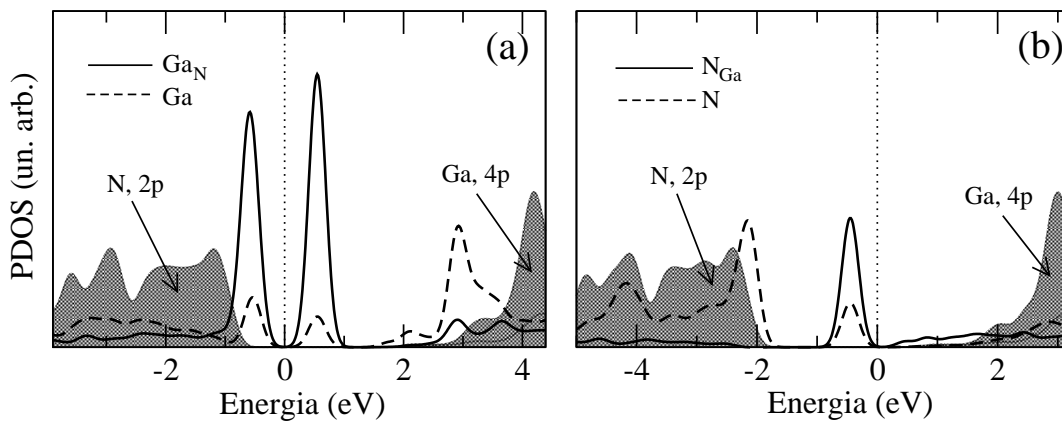


Figura 5.3: Densidade de estados projetada (PDOS) para o antisítio Ga_N na parte (a) e para o antisítio N_{Ga} na parte (b) para o nanotubo (10,0). A linha pontilhada representa a energia de Fermi.

A figura 5.3 (a) apresenta a localização dos estados eletrônicos para o orbital 4p do átomo de Ga no antisítio Ga_N (linha sólida) e o 4p de um átomo de Ga primeiro vizinho (linha pontilhada) ao defeito Ga_N nos nanotubos de GaN (10,0). Podemos ver que os estados eletrônicos indicados por c_1 , v_1 e v_2 na figura 5.2 (a) estão localizados no orbital 4p do átomo do antisítio Ga_N com uma pequena contribuição eletrônica dos átomos de Ga primeiros vizinhos. Além disso, podemos notar que os átomos de Ga primeiros vizinho dão origem a um estado vazio e ressonante com a banda de condução. Uma análise similar (fig. 5.3 (b)) mostra que o nível de energia (representado na figura 5.2 (c)) provém principalmente do orbital 2p do antisítio

N_{Ga} e dos orbitais 2p dos átomos de N primeiros vizinhos ao N_{Ga} . Para o nanotubo (6,6) os resultados não são apresentados nesta dissertação por serem análogo ao (10,0).

A observação que os níveis de defeito são localizados está de acordo com a observação que os níveis de defeito quase não apresentam dispersão para a estrutura de bandas.

Na próxima seção apresentaremos os nossos resultados para outro tipo de defeito que são as vacâncias, sendo que para nanotubos de carbono e nanotubos de nitreto de boro [58,59,63,64], este defeito já foi estudado e como característica apresentam forte influência nas propriedades eletrônicas destes nanotubos.

5.2 Vacâncias

Vacâncias em nanotubos são outros defeitos que podem ser formados durante o processo de síntese ou podem ser artificialmente induzidos por irradiação. Quando vacâncias são induzidas em nanotubos, defeitos complexos do tipo Wigner [65] podem ser criados, estes defeitos ocorre quando um átomo do defeito se desloca para fora da parede do nanotubo e se liga a um átomo do nanotubo vizinho, sendo muito importante em feixes de nanotubos, por aumentarem a interação entre eles. Recentemente, propriedades estruturais e eletrônicas de vacâncias em nanotubos de C , BN , SiC e BC_2N foram investigadas por cálculos *ab initio* [58–60, 63, 64]. Os resultados mostram que as propriedades dos nanotubos são modificadas na presença de vacâncias, como, por exemplo, a possibilidade do surgimento de polarização de spin para o nível de defeito.

Quando um átomo é removido da estrutura do nanotubo, três átomos ficam com uma ligação pendente, levando o sistema a conter três ligações pendentes (*dangling bonds*- DB) em torno da vacância não otimizada. No caso dos nanotubos de C , BN e SiC , estudos teóricos mostram que após otimizar a estrutura, a nova estrutura formada é do tipo 5-1DB [66–68]. Na estrutura do tipo 5-1DB, quando o sistema é totalmente otimizado as estruturas locais reconstróem-se de tal maneira que duas das três ligações pendentes recombinaem-se formando um pentágono e restando um átomo com uma ligação pendente.

Estudamos as duas possibilidades de vacâncias em nanotubos de GaN : vacância de gálio (V_{Ga}) e a vacância de nitrogênio (V_N). As vacâncias de nitrogênio nos nanotubos de GaN (10,0) e (6,6) estão apresentadas na figura 5.4 (b) para o (10,0) e (d) para o (6,6). Quando o átomo de N é removido da estrutura, tanto no nanotubo (10,0) como no nanotubo (6,6), os

átomos que estão com ligações pendentes são os três átomos de *Ga* que estavam ligados ao átomo removido. Após otimizar a estrutura, um átomo de *Ga* permanece com uma ligação pendente e os outros dois átomos de *Ga* fazem uma ligação entre si formando um pentágono, resultando na estrutura do tipo 5-1DB.

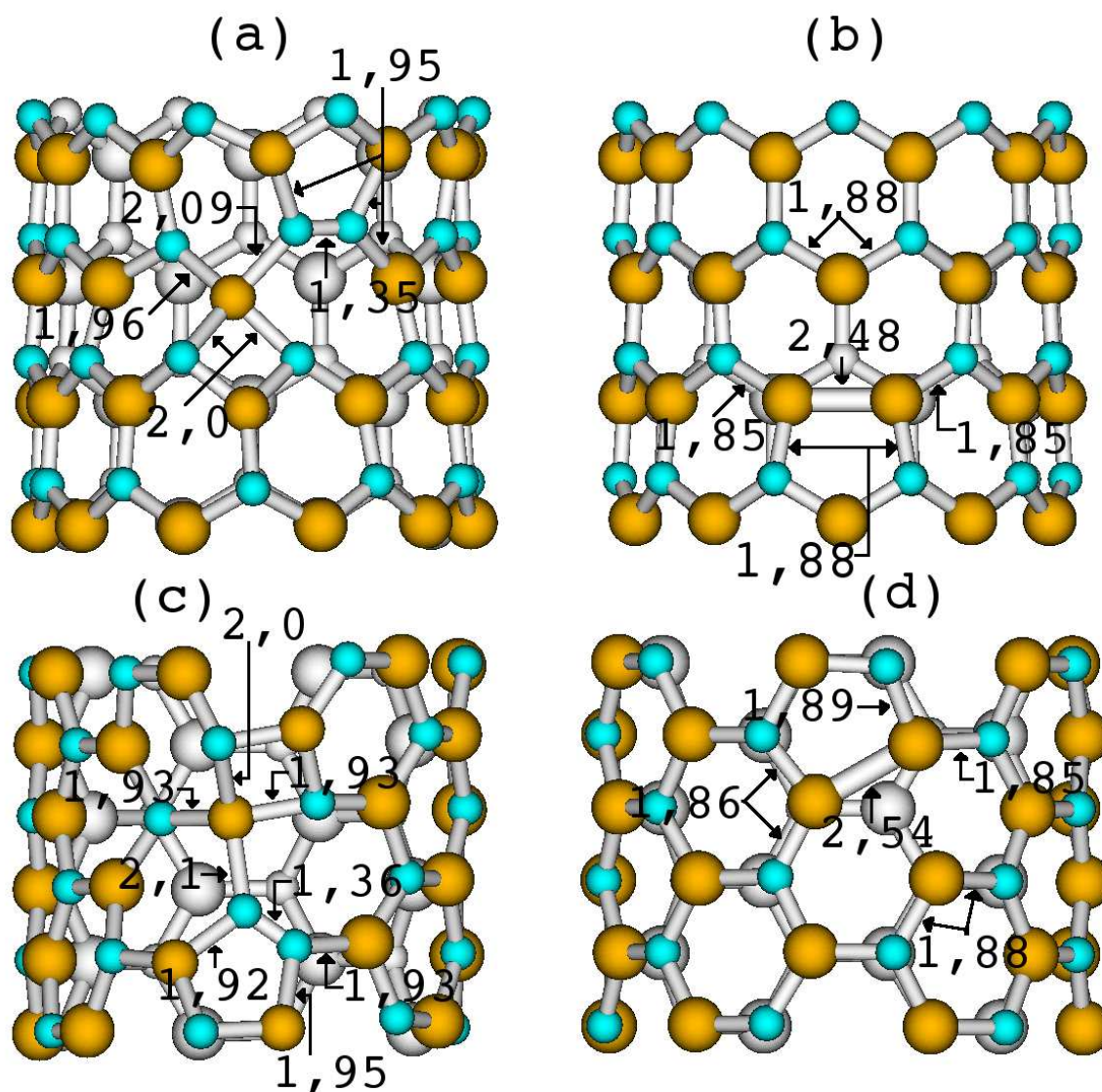


Figura 5.4: Vacância de *Ga* na parte (a) para o nanotubo (10,0) e na parte (c) para o nanotubo (6,6); vacância de *N* na parte (b) para o nanotubo (10,0) e na parte (d) para o nanotubo (6,6). Nestas figuras as distâncias entre os átomos nas proximidade do defeito são apresentada. As esferas amarelas representam os átomos de *Ga* e as azuis as de *N*.

As vacâncias de *Ga* nos nanotubos de *GaN* (10,0) e (6,6) estão representadas na figura 5.4 (a) e (c). Quando um átomo de *Ga* é removido da estrutura, tanto no nanotubo (10,0) como no nanotubo (6,6), os átomos que ficam com uma ligação pendente são três átomos de *N* que estavam ligados a este átomo removido. Inicialmente esperava-se que após otimizar a estrutura,

a nova estrutura formada seria similar a 5-1DB. Entretanto, neste caso, a nova estrutura formada é uma estrutura mais complexa.

Como podemos observar na figura 5.4 (a) e (c) dois átomos de N recombina as suas ligações pendentes formando um pentágono, onde uma ligação $N - N$ esta presente, porém o outro átomo de N têm a sua ligação pendente reconstruída, fazendo uma terceira ligação $Ga - N$ com outro átomo de Ga segundo vizinho ao sítio vazio (vacância), que fica tetracoordenado. Como resultado final teremos formado um tetrágono e um heptágono. As distâncias de ligação entre os átomos ao redor do defeito estão representadas na figura 5.4 (a) e (c) em Å.

Podemos perceber que as distâncias de ligação $Ga - N$ entre o átomo de Ga tetracoordenado e os N são aproximadamente 2,0 Å e são superiores àquelas do nanotubo sem defeito (1,85 Å), o que significa uma ligação $Ga - N$ mais fraca na presença de V_{Ga} , que muito provavelmente irá ter consequências na estrutura eletrônica dos nanotubos.

Para analisarmos se o processo de reconstrução obtido não estava ligado a um problema de otimização utilizando o método de CG, tentamos forçar uma reconstrução do tipo 5-1DB, inicialmente fixando a posição dos átomos para a configuração 5-1DB e otimizando os demais átomos e ao final relaxando todo o sistema. Entretanto, esta reconstrução é menos provável de ser obtida, pois apresenta uma energia de formação em torno de 1 eV mais alta do que a estrutura apresentada na figura 5.4 (a) para o (10,0) e (c) para o (6,6).

Para nanotubos de carbono e nanotubos de BN a reconstrução ao redor da vacância depende da quiralidade, no caso dos nanotubos *zigzag*, a nova ligação formando o pentágono é preferencialmente perpendicular ao eixo do tubo enquanto que para o caso dos nanotubos *armchair* a nova ligação que forma o pentágono faz um certo ângulo com o eixo do tubo [69]. Como podemos ver na figura 5.4 (b) e (d), este resultado se estende também para a V_N nos nanotubos de GaN .

Calculamos a energia de formação das vacâncias V_x (ausência do átomo x) utilizando a seguinte expressão:

$$E_{form}[V_x] = E_t[Nt + V_x] - E_t[NT] + \mu_x \quad (5.5)$$

Como nos antisítios, consideramos as condições de crescimento rico em Ga ou rico em N , desta forma podemos simular os ambientes mais favoráveis onde as vacâncias poderão ser formadas. Os resultados para as energias de formação das vacâncias sob condições de crescimento rico em Ga ou rico em N estão na tabela 5.3.

Tabela 5.3: Energia de formação em eV para vacâncias nos nanotubos de *GaN zigzag* (10,0) e *armchair* (6,6) sob condições de crescimento rico em Ga ou rico em N.

Energia de Formação (eV)				
Vacância	<i>zigzag</i> (10,0)		<i>armchair</i> (6,6)	
	Rico em Ga	Rico em N	Rico em Ga	Rico em N
V_{Ga}	5,17	4,56	4,99	4,36
V_N	2,37	2,99	2,53	3,16

Como podemos observar na tabela 5.3 a vacância de nitrogênio apresenta menor energia de formação com relação a vacância de gálio para ambos os tubos, mesmo em condições rico em N.

Para fins de comparação calculamos a energia de formação para vacâncias em *GaN* cristalino, os valores obtidos em nossos cálculos juntamente com outros valores encontrados na literatura que utilizam métodos de cálculo similares, estão na tabela 5.4

Tabela 5.4: Energia de formação para as vacâncias em *GaN* cristalino e valores teóricos existentes na literatura obtidos com métodos de cálculos semelhantes.

Energia de Formação (eV)				
Vacância	neste trabalho		ref. [61, 62]	
	Rico em Ga	Rico em N	Rico em Ga	Rico em N
V_{Ga}	9,09	7,22	9,06 ⁶⁰	7,0 ⁶¹
V_N	3,26	5,13	–	–

Com os resultados apresentados na tabela 5.3 e na tabela 5.4 podemos observar que a energia de formação destes defeitos em nanotubos é, em média, 40% mais baixa do que no *GaN* cristalino, isto se deve a possibilidade de termos uma maior relaxação das estruturas tubulares em comparação com a cristalina.

A relaxação obtida deveria influenciar as propriedades eletrônicas do sistema. A figura 5.5 mostra as estruturas de bandas para as vacâncias no nanotubo (10,0) e (6,6). Observamos que níveis de defeitos estão presentes no gap.

Para ambas as vacâncias são observados níveis de defeitos profundos no gap, e nanotubos com diferentes quiralidades apresentam características eletrônicas similares. Entretanto, para as vacâncias de gálio é possível observar quatro níveis de energia, representados na figura

5.5 (a) para o (10,0) e (c) para o (6,6) por v_1 , v_2 , v_3 e c_1 : três níveis estão ocupados e um está vazio, enquanto que, para vacâncias de nitrogênio observa-se apenas dois níveis de energia, representados na figura 5.5 (b) para o (10,0) e (d) para o (6,6) por v_1 e c_1 : um ocupado e o outro vazio. Como as vacâncias de nitrogênio apresentam um elétron desemparelhado ocupando a ligação pendente, o estado de energia mais alto ocupado (*spin up*) e o mais baixo vazio (*spin down*) correspondem ao nível de defeito e observa-se uma separação destes estados devido a interação de troca (*exchange*) entre os estados de diferente spin em torno de 0,4 eV.

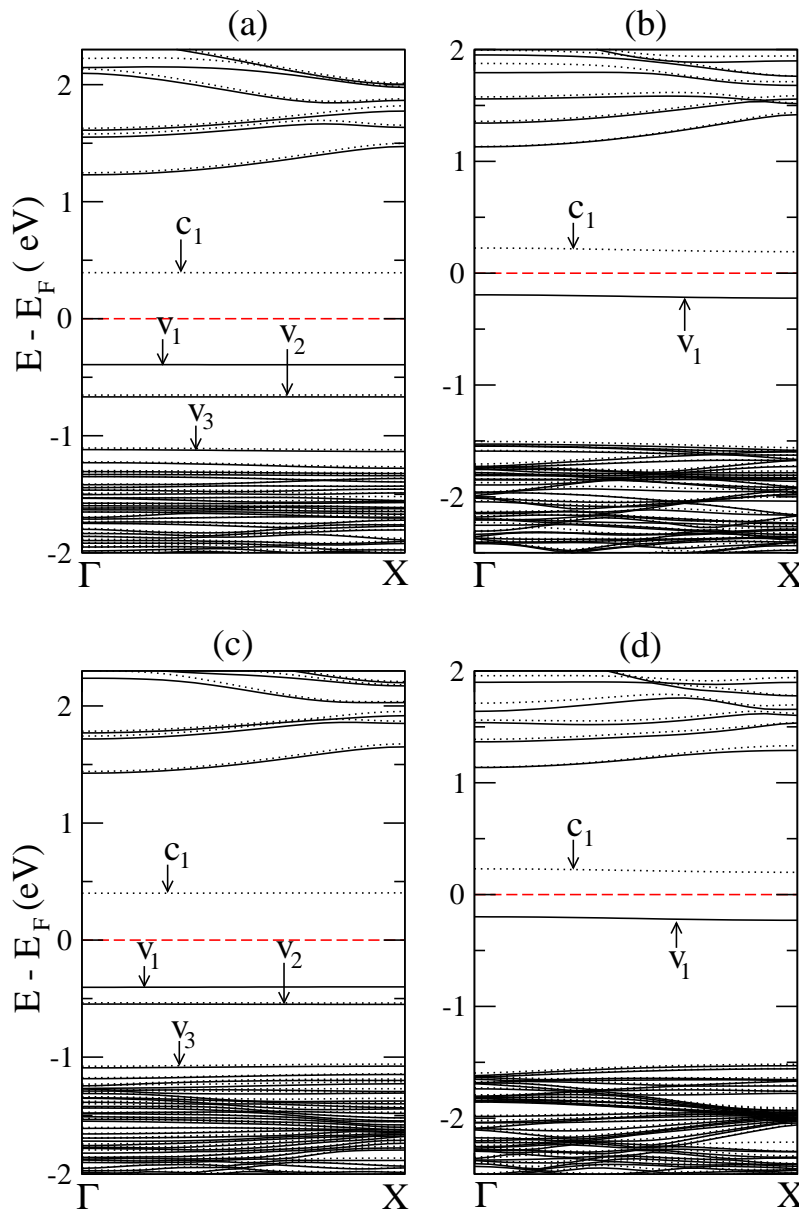


Figura 5.5: Estrutura de bandas para as vacâncias. Parte (a) e (c) corresponde a V_{Ga} enquanto que (b) e (d) corresponde a V_N , nos nanotubos (10,0) (a e b) e (6,6) (c e d), respectivamente. As linhas contínuas representam as subbandas de *spin up* e as linhas pontilhadas para *spin down*.

Para a vacância de gálio o resultado é diferente. Analisando a geometria de equilíbrio ao redor do defeito, observamos que temos um Ga tetracoordenado, como sabemos o Ga possui três elétrons na camada de valência. Isto indica que uma carga eletrônica deve estar migrando para esta região. A nossa análise (população de Mulliken) mostra que na região próxima ao dímero $N - N$ existe uma carência de carga e isto está em acordo com o fato que os níveis de spin desemparelhados (v_1 e c_1) estejam localizados principalmente nesta região.

A figura 5.6 representa a PDOS das vacâncias no nanotubo (10,0), na parte (a) temos a PDOS para a V_N e na parte (b) para a V_{Ga} . Para o nanotubo (6,6) a PDOS não é apresentada nesta dissertação pois o resultado é similar ao do nanotubo (10,0). O diagrama da parte (a) mostra que a principal contribuição para o momento magnético provém do orbital 4p do átomo de Ga com coordenação dois (linha sólida), com uma pequena contribuição eletrônica do átomo de N primeiro vizinho (linha ponto-tracejada) e do dímero $Ga - Ga$ (linha tracejada). O diagrama da parte (b) mostra que a principal contribuição para o momento magnético provém dos orbitais 2p dos átomos de N do dímero (linha sólida) e os dois níveis de energia que surgem logo acima do topo da banda de valência, provém dos orbitais dos átomos de N ligados as Ga tetracoordenado (linha pontilhada).

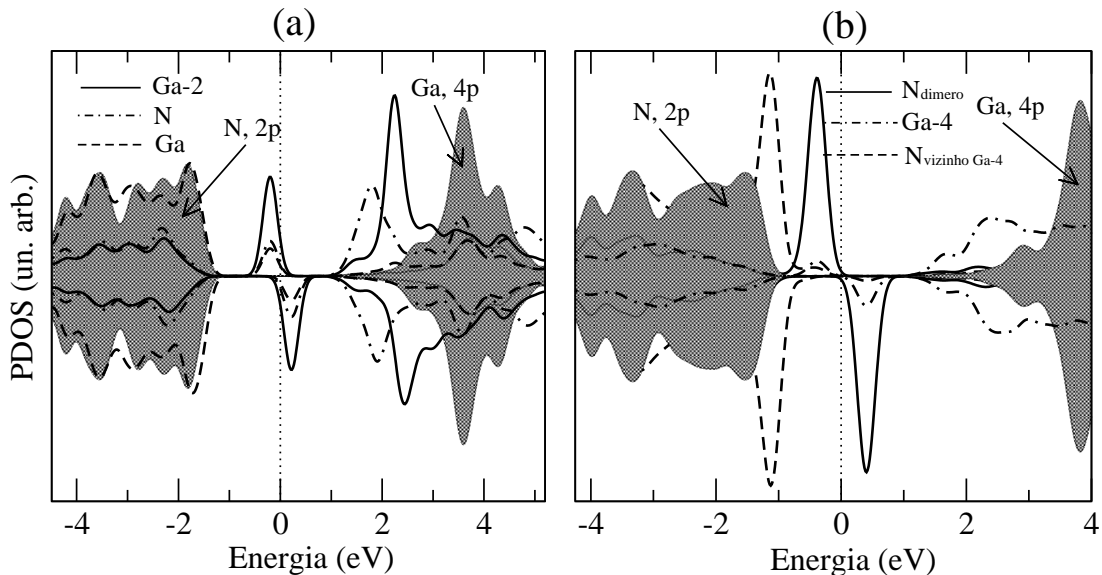


Figura 5.6: PDOS para V_N na parte (a) e para V_{Ga} na parte (b) no nanotubo (10,0). A linha pontilhada representa a energia de Fermi.

Calculamos o momento magnético de spin para os nanotubos com defeitos (vacâncias), definido como $m_s = 2S\mu_B$, onde S é o spin total do sistema e μ_B é o magneton de Bohr. Para a vacância de gálio e de nitrogênio, em ambos os tubos, o momento magnético encontrado foi

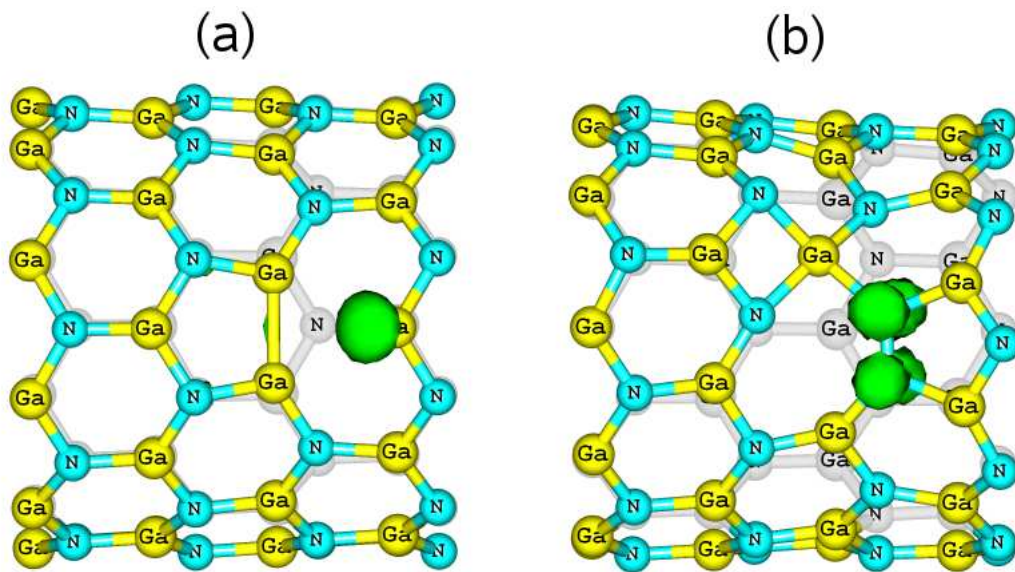


Figura 5.7: Representação da densidade de carga $\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow}$ em verde. Na parte (a) para a V_N e na parte (b) para a V_{Ga} .

de $1 \mu_B$, indicando a presença de elétrons desemparelhados em ambas as vacâncias. Entretanto como podemos observar na figura 5.2, que representa a densidade carga ρ_{\uparrow} menos a densidade de carga ρ_{\downarrow} , o momento magnético na V_N provém dos elétrons do átomo de Ga que apresenta coordenação dois, já para a V_{Ga} provém dos elétrons dos átomos de N do dímero.

Concluído a apresentação dos resultados para as vacâncias, passaremos agora ao estudo de impurezas substitucionais de carbono e silício em nanotubos de GaN .

5.3 Impurezas substitucionais

Muitas propriedades dos dispositivos semicondutores são devido a presença de impurezas substitucionais. Por isso, a possibilidade de implementação de dispositivos baseados em nanotubos requer um estudo apropriado de impurezas que podem agir como doador e/ou aceitador.

As impurezas do grupo IV podem atuar como aceitador ou doador em semicondutores do grupo III-V, dependendo se a impureza ocupar o sítio de um cátion ou de um ânion. Para impurezas de Si e C em GaN cristalino, observa-se que o Si ocupa preferencialmente os sítios de Ga enquanto que o C os sítios de N . A explicação para isto é devido ao fato que o Si têm um raio covalente mais próximo ao Ga enquanto que o raio de covalência do C é mais próximo ao do N , como resultado temos que o Si introduz níveis doadores e C níveis aceitadores em

GaN.

Agora para nanotubos os resultados de antisítios apresentam a possibilidade de haver uma relaxação considerável da estrutura do material, com isso nesta seção apresentaremos os resultados do estudos da estabilidade e propriedades eletrônicas em nanotubos de *GaN* quando impurezas substitucionais de *Si* e *C* estão presentes tanto no sítio de *Ga* como de *N*. Na figura 5.7 na parte (a) está representada a geometria de equilíbrio quando um átomo de *C* está no sítio de um átomo de *Ga* (C_{Ga}), na parte (b) quando um átomo de *C* está no sítio de um *N* (C_N), na parte (c) quando um átomo *Si* está no sítio de um *Ga* (Si_{Ga}) e na parte (d) quando o *Si* está no sítio de *N* (Si_N) para o nanotubo de *GaN* (10,0). Para o nanotubo *armchair* (6,6) as geometrias de equilíbrio obtidas são análogas as do nanotubo (10,0), por esse motivo não as apresentamos nesta dissertação.

Para o caso do carbono substitucional ao nitrogênio (C_N) (veja figura 5.7 (a)), em ambos os tubos não ocorre uma grande relaxação da estrutura, isto está de acordo com a similaridade dos raios de covalência entre a impureza e o átomo substituído. Temos que o raio covalente do *C* (0,77 Å) é próximo ao valor do raio covalente do *N* (0,85 Å). A distância de ligação *C* – *Ga* é em torno de 1,91 Å e seus primeiros vizinhos ficam praticamente nas posições que ocupavam no nanotubo puro. No entanto, no caso do carbono substitucional a um gálio (C_{Ga}) (veja figura 5.7 (b)), ocorre uma relaxação considerável da estrutura devido a diferença entre o raio de covalência do *C* e do *Ga* (1,26 Å). A distância de ligação entre *C* – *N* é em torno de 1,39 Å, esta diferença entre a ligação *C* – *N* e a ligação *Ga* – *N* que havia antes da substituição, faz com que os vizinhos (primeiros e segundos) do *C* se desloquem em direção a este átomo. Para o nanotubo (10,0) o deslocamento foi de 0,57 Å para os primeiros vizinhos e 0,18 Å para os segundos vizinhos, enquanto que para o (6,6) foi de 0,6 Å e 0,22 Å.

Para o silício substitucional ao gálio (Si_{Ga}) (veja figura 5.7 (c)), não ocorre uma grande relaxação da estrutura. Novamente isto pode ser explicado analisando os raios de covalência. Temos que o raio de covalência do *Si* (1,11 Å) é próximo ao do *Ga*. A distância *Si* – *N* é, em média, 1,69 Å para ambos os nanotubos. No caso do silício substitucional ao nitrogênio (Si_N) (veja figura 5.7 (d)) devido a diferença entre o raio de covalência ocorre uma relaxação considerável na estrutura. Para o nanotubo (10,0) a distância de ligação *Si* – *Ga* é em média de 2,34 Å e o átomo de *Si* relaxa 1,26 Å da parede do nanotubo para fora. No caso do nanotubo (6,6) a distância de ligação é em média 2,35 Å e o átomo relaxa 1,22 Å para fora da parede do nanotubo.

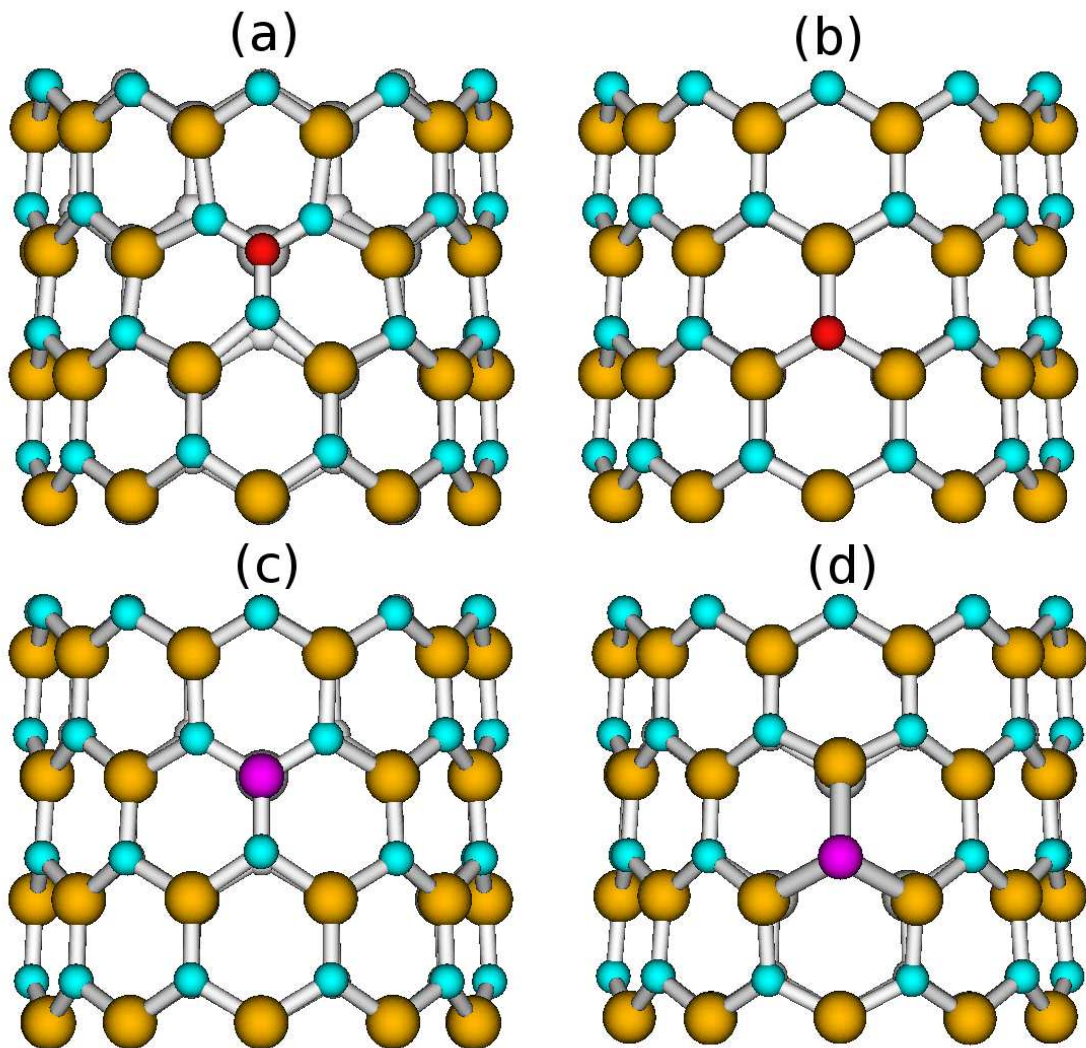


Figura 5.8: Representação da impureza de carbono e silício em nanotubos de GaN (10,0). Na parte (a) temos C_{Ga} , na parte (b) C_N , na parte (c) Si_{Ga} e na parte (d) Si_N . As esferas em amarelo representam os átomos de Ga , em azul os átomos de N , em vermelho os átomos de C e as em bordo os átomos de Si .

Para investigarmos a estabilidade das impurezas substitucionais, calculamos a energia de formação utilizando a mesma expressão utilizada para o cálculo da energia de formação dos antisítios (expressão 5.1). Neste caso estamos considerando que o sistema está em equilíbrio com uma fonte de Si e C (cristal). Isto faz com que o potencial químico do Si e do C sejam fixos. No entanto, o potencial químico do Ga e do N podem variar. Com isso consideramos, também para as impurezas substitucionais, as condições limites de crescimento: rico em Ga ou rico em N , desta forma podemos simular os ambientes mais favoráveis onde as impurezas substitucionais poderão ser formadas.

Os resultados para as energias de formação das impurezas substitucionais sob condições

de crescimento rico em Ga ou rico em N estão na tabela 5.5

Tabela 5.5: Energia de formação para impurezas substitucionais de silício e carbono em nanotubos de GaN *zigzag* (10,0) e *armchair* (6,6) sob condições de crescimento rico em Ga ou rico em N .

Energia de Formação (eV)				
Impureza subs.	<i>zigzag</i> (10,0)		<i>armchair</i> (6,6)	
	Rico em Ga	Rico em N	Rico em Ga	Rico em N
C_{Ga}	2,34	1,72	2,31	1,68
C_N	3,25	3,87	3,34	3,97
Si_{Ga}	0,16	-0,46	0,28	-0,35
Si_N	2,61	3,23	2,79	3,42

Como podemos observar na tabela 5.5 as impurezas substitucionais de Si e de C , para ambos os nanotubos, apresentam baixa energia de formação quando comparadas a atisítios e vacâncias. Quando um átomo de Ga é substituído por um átomo de Si ou de C , a energia de formação é a mais baixa de todos os defeitos estudados, chegando a apresentar valores negativos para Si substitucional ao Ga em sistemas ricos em N . Este resultado sugere que a impureza, tanto de Si como a de C , prefere sempre ser substitucional a um Ga do que um N . Para o Si essa preferência deve estar associada ao raio de covalência, que no caso do Si é mais próximo do valor do raio de covalência do Ga do que do N e quanto menor for a diferença entre o raio de covalência do átomo substituído e o substituinte menor serão as mudanças na estrutura, ou seja, menor energia de formação do defeito. Agora se compararmos o raio de covalência do C , N e Ga veremos que o C possui raio de covalência mais próximo ao N que Ga e com isso esta análise não é válida. No entanto, analisando a energia de relaxação do sistema, definida como

$$\Delta E^{relax} = E^{relax} - E^{cong}, \quad (5.6)$$

onde E^{relax} é a energia do sistema na geometria de equilíbrio e E^{cong} a energia obtida por simplesmente substituir um Ga ou N por um C na geometria do nanotubo sem defeito, veremos que $\Delta E^{relax} = 0,15$ eV para C_N e 5 eV para C_{Ga} . Com isso, concluímos que a preferência pelo Ga está associada a maior relaxação do C_{Ga} que C_N . Isto é confirmado pela análise da geometria, no caso do C_N o sistema quase não relaxa. Porém no caso do C_{Ga} , como já apresentamos temos uma grande relaxação para ambos os nanotubos e no final observa-se três ligações $C - N$ que são quase planares.

Para fins de comparação calculamos a energia de formação destas impurezas no cristal de GaN , os valores obtidos em nossos cálculos juntamente com valores teóricos existentes na literatura obtidos com método de cálculo semelhante estão na tabela 5.6.

Tabela 5.6: Energia de formação para as impurezas em GaN cristalino e valores teóricos existentes na literatura obtidos com métodos de cálculo semelhante.

Energia de Formação (eV)				
Impureza sub.	neste trabalho		ref. [70, 71]	
	Rico em Ga	Rico em N	Rico em Ga	Rico em N
C_{Ga}	5,81	3,94	5,7 ⁶⁹	4,0 ⁷⁰
C_N	3,07	4,94	2,62 ⁶⁹	4,35 ⁷⁰
Si_{Ga}	0,92	-0,94	–	–
Si_N	5,03	6,9	–	–

De acordo com as tabelas 5.5 e 5.6, podemos perceber que a energia de formação destes defeitos são mais baixas em nanotubos. Observamos também que o Si deve ser encontrado preferencialmente em um sítio de Ga como nos nanotubos, entretanto, o C no cristal será preferencialmente encontrado no sítio de Ga , conforme outros trabalhos teóricos já haviam apresentados. Nossa explicação para essa preferência é fundamentada numa análise de geometria ao redor do defeito. Num cristal temos um C tetracoordenado (quatro ligações $C - N$), enquanto que num nanotubo temos o C fazendo três ligações $C - N$ e como é observado em nanotubos CN_x . O fato de obtermos estabilidade para as estruturas $C - N$ esta em acordo com o sucesso de dopagem dos nanotubos de carbono por nitrogênio [72, 73].

Passaremos agora para os resultados da estrutura eletrônica. A figura 5.8 mostra as estruturas de bandas para as impurezas substitucionais de C (partes (a) e (b)) e de Si (partes (c) e (d)) no nanotubo (10,0). Para o nanotubo *armchair* (6,6) o resultado obtido é similar.

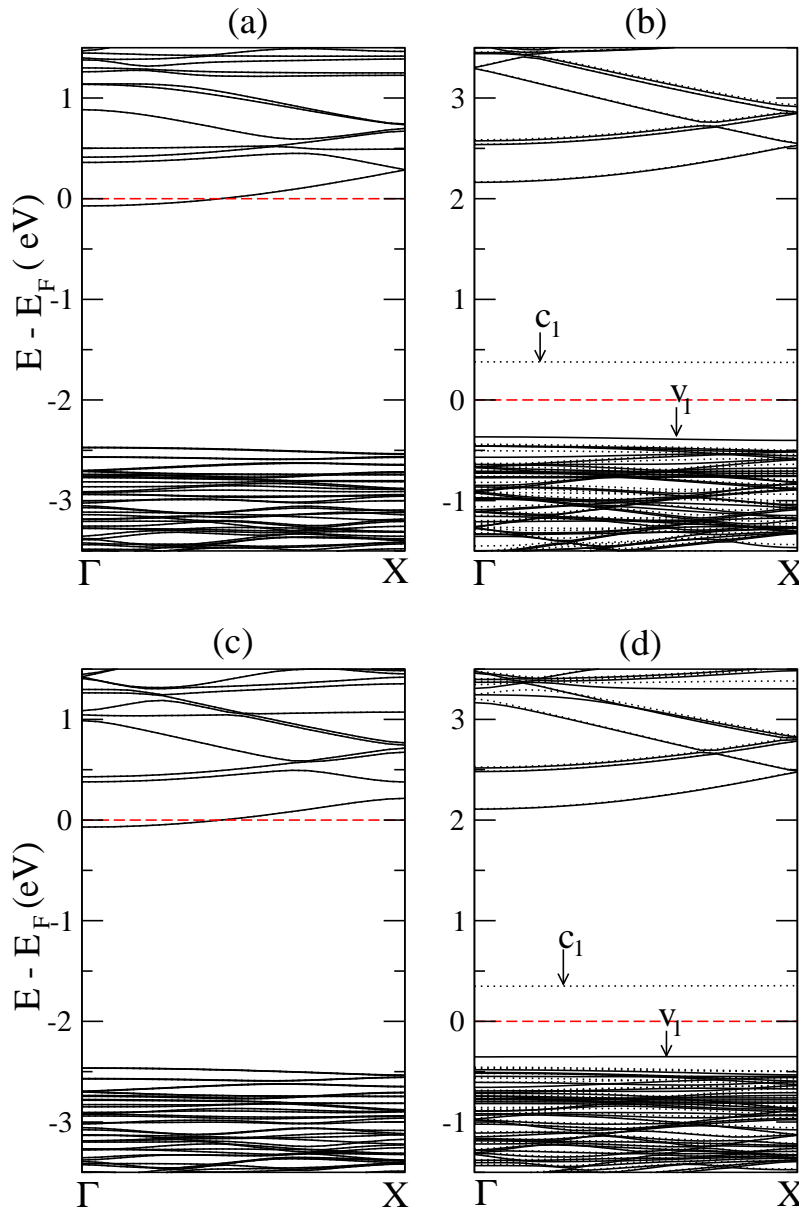


Figura 5.9: Estrutura de bandas da impureza de C_{Ga} na parte (a), C_N na parte (b), Si_{Ga} na parte (c) e Si_N na parte (d) para nanotubos de GaN (10,0). A linha tracejada em vermelho representa a energia de Fermi. As linhas contínuas representam as subbandas de spin *up* e as linhas pontilhadas para spin *down*.

As impurezas substitucionais mais favoráveis energeticamente nos nanotubos (10,0) e (6,6) são C_{Ga} e Si_{Ga} , os quais originam níveis de energia nas proximidades do fundo da banda de condução sugerindo a presença de defeitos rasos com características doadoras. Por outro lado, as impurezas substitucionais C_N e Si_N induzem níveis de defeito profundos no gap, sendo

possível observar dois níveis de energia, um ocupado (*spin up*) e outro vazio (*spin down*), para ambas as impurezas.

A figura 5.9 representa a PDOS para a impureza de carbono (partes (a) e (c)) e silício (partes (b) e (d)). O diagrama da PDOS para C_{Ga} e Si_{Ga} (fig. 5.9 (a) e (b)) indica que aqueles estados parcialmente ocupados são composto principalmente pelo orbital 3p do átomo de *Si* e 2p do átomo de *C*. Em particular, para Si_{Ga} podemos observar uma alta densidade de estados em aproximadamente 4 eV acima do máximo da banda de valência e ressonante com a banda de condução do nanotubo que se deve aos orbitais 4p do *Ga*. O diagrama da PDOS apresentado na fig. 5.9 (c) e (d) revela que os estados eletrônicos representados por c_1 e v_1 na fig. 5.8 (b) e (d) provém do orbital 3p do *Si* para a impureza Si_N e do orbital 2p do *C* para impureza C_N . Para o nanotubo *armchair* (6,6) obtemos um resultado análogo.

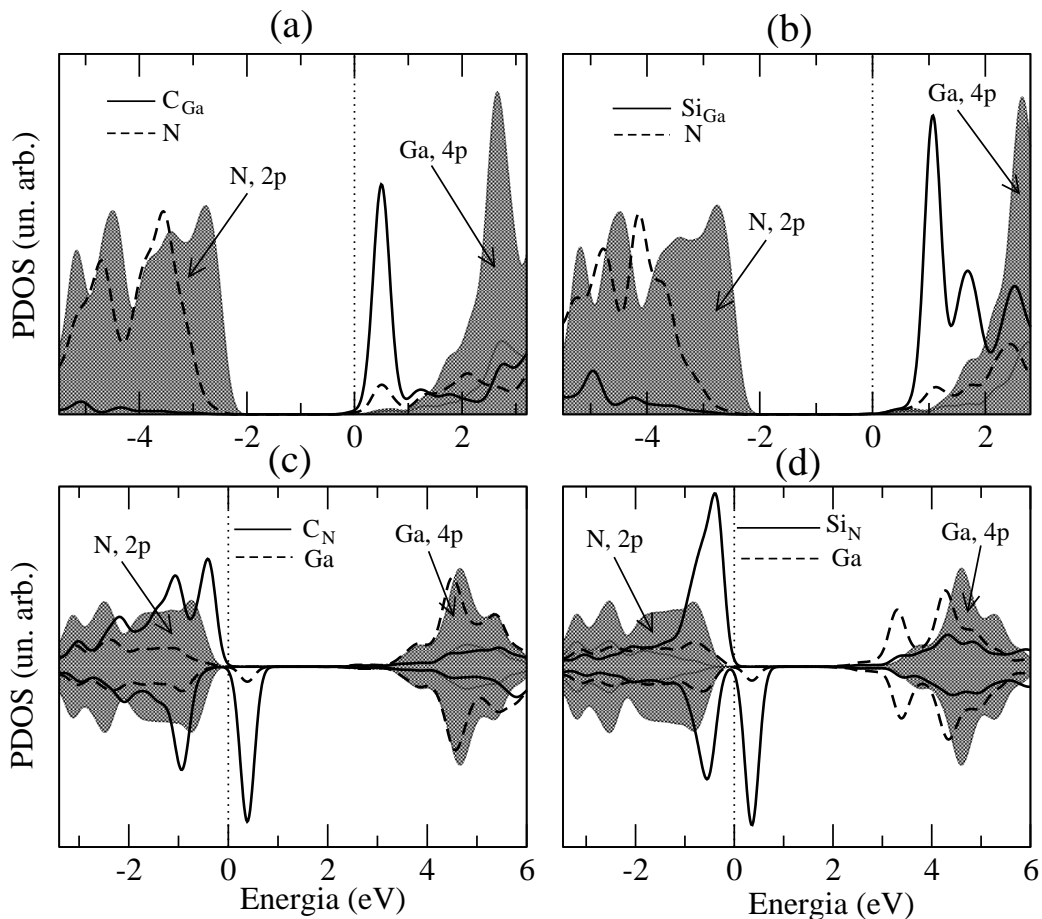


Figura 5.10: PDOS do nanotubo (10,0) com impurezas de *Si* e *C*: (a) C_{Ga} , (c) C_N , (b) Si_{Ga} e (d) Si_N . A linha pontilhada representa a energia de Fermi.

Estes resultados mostram que impurezas de *Si* e *C* (Si_{Ga} e Si_N) podem ser utilizados para a produção de nanotubos de *GaN* com características doadoras. Porém para a obtenção

de nanotubos com características aceitadoras outro tipo de dopagem deve ser realizado, em *GaN* cristalino é usado principalmente o *Mg* [74]. Contudo, defeitos envolvendo *Mg* não são substitucionais simples mas envolvem agregados de *Mg* e *H*, o que está fora do objetivo desta dissertação.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÃO

Neste trabalho analisamos a estabilidade e as propriedades eletrônicas de defeitos, como antisítios vacâncias e impurezas substitucionais de carbono e de silício, em nanotubos de GaN . Utilizamos como metodologia de cálculo a DFT, com base LCAO representada por funções gaussianas e LDA para o termo de troca-correlação.

Escolhemos os nanotubos *zigzag* (10,0) com 10,4 Å de diâmetro e o *armchair* (6,6) com 11,2 Å de diâmetro. Estes nanotubos de GaN apresentam energia de coesão em torno de 87% do valor da energia de coesão do cristal de GaN na fase *wurzita*. Em relação as propriedades eletrônicas, são sempre semicondutores, independente da quiralidade, o que pode ser muito útil no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos utilizando nanotubos de GaN , já que nos processos de síntese atuais não é possível controlar a quiralidade de nanotubos que se deseja crescer, ou seja, numa amostra existem nanotubos *zigzag*, *armchair* e mistos.

Com o estudo realizado podemos concluir que, antisítios em nanotubos de GaN , possuem energia de formação mais baixa em nanotubos com relação ao cristal de GaN . Esta menor energia de formação está associada a maior relaxação estrutural dos nanotubos em relação ao cristal. Para o antisítio N_{Ga} , ocorre um deslocamento dos primeiros vizinhos em direção ao defeito e para o antisítio Ga_N o átomo se desloca da parede do nanotubo para fora, este deslocamento ocorre devido a diferença do raio de covalência entre o N e o Ga . A energia de formação é em torno de 50% mais baixa em relação ao cristal, sugerindo assim que estes defeitos provavelmente vão estar presentes em amostras de nanotubos, pois já foram observados experimentalmente em cristal de GaN tanto na fase cúbica como hexagonal.

Com relação a parte eletrônica, observamos que na estrutura de bandas estes defeitos

originam níveis profundos no gap do nanotubo, mas não mudam o caráter semicondutor.

Para estudar os defeitos do tipo vacâncias (V_{Ga} e V_N) inicialmente removemos um átomo dos nanotubos (10,0) e (6,6). Após removermos o átomo do nanotubo, o sistema passa a conter três ligações pendentes ao redor da vacância não relaxada. Relaxando-se o sistema para V_N , as estruturas locais reconstróem-se de tal forma que duas das três ligações pendentes recombinam-se formando um pentágono e um átomo permanece com uma ligação pendente. Este defeito é conhecido na literatura como 5-1DB. O átomo com coordenação dois apresenta um elétron desemparelhado na ligação pendente, originando um nível profundo no gap e devido a interação de troca exhibe uma separação de spin em torno de 0,4 eV.

Para V_{Ga} , relaxando-se o sistema as estruturas locais reconstróem-se de tal forma que duas das três ligações pendentes recombinam-se formando um pentágono e o outro átomo irá ligar-se a um átomo de Ga vizinho fazendo com que este fique tetracoordenado. Com isso, tem-se a formação de uma estrutura mais complexa, que até o presente momento não foi observado em vacâncias para outros nanotubos. O átomo de Ga tetracoordenado apresenta ligações com seus primeiros vizinhos (N) com distâncias de ligação em torno de 2 Å. Isto significa que estas ligações são mais fracas que as originais (distância de ligação de 1,84 Å), sendo as responsáveis pelo surgimento de dois níveis de energia logo acima do topo da banda de valência. Como sabemos o Ga possui apenas três elétrons na última camada (camada de valência) o fato de um átomo de Ga realizar quatro ligações indica que ocorreu uma migração de carga eletrônica para este local. A análise de cargas mostra que a região do dímero $N - N$ foi a que cedeu carga, causando um desemparelhamento de elétrons, o que origina um nível profundo no gap com uma separação de spin em torno de 0,8 eV.

Para ambos os nanotubos a vacância mais estável é a V_N e os nossos resultados mostram que a energia de formação das vacâncias em nanotubos de GaN é em torno de 30% mais baixa do que em cristal. Fazendo um estudo da magnetização do sistema, obtemos que V_{Ga} e V_N apresentam uma magnetização de $1\mu_B$, esta magnetização ocorre devido ao desemparelhamento de elétrons.

Estudamos também defeitos do tipo impureza substitucional, usamos como dopante C e Si . Para o caso de um átomo de Si substitucional a um átomo de Ga , a geometria na região do defeito nos nanotubos (10,0) e (6,6) apresenta somente uma pequena alteração. Esta alteração é observada nas distâncias de ligação dos primeiros vizinhos ao átomo de Si , que são em torno de 1,7 Å e as posições dos segundos vizinhos permanecem praticamente inalterada em relação

as posições originais. Novamente, explicamos esta alteração nas distâncias de ligação, como decorrente do fato que o raio covalente do Si (1,11 Å) é muito próximo ao raio covalente do Ga (1,26 Å), não necessitando assim de uma grande relaxação da estrutura. Para o Si substitucional a um N , como o raio covalente do Si é maior que do N (0,75 Å) ocorre uma relaxação maior da estrutura e o átomo de Si se desloca da parede do nanotubo para fora de aproximadamente 1,2 Å, com isso, as distâncias de ligação do Si com seus primeiros vizinhos são em média 2,4 Å, os segundos vizinhos permanecem praticamente em suas posições anteriores a substituição.

Para o caso do átomo de C substitucional a um átomo de N nos nanotubos de GaN a relaxação da estrutura é pequena, sendo possível observar apenas uma pequena modificação da distância de ligação de primeiros vizinhos (1,9 Å). Neste caso a relaxação é pequena porque o raio covalente do C (0,77 Å) é muito próximo ao raio covalente do N . Já para o C substitucional ao Ga , devido a grande diferença entre os raios covalentes destes átomos, ocorre uma relaxação considerável da estrutura onde os primeiros vizinhos se deslocam em média de 0,6 Å e os segundos vizinhos de 0,2 Å a partir da posição original na rede (nanotubo) em direção ao defeito. Isto ocorreu para ambos os nanotubos.

As energias de formações para estas impurezas substitucionais são baixa, sendo mais estável o Si substitucional ao Ga , apresentando valores negativos sob condições de crescimento rico em N . Esta energia de formação para os nanotubos quando comparada com os respectivos valores para o cristal de GaN é em geral mais baixa. Observamos também que os defeitos com maior probabilidade de ocorrerem no cristal (menor energia de formação) são também mais prováveis em nanotubos. A única diferença observada foi que no caso do cristal, o C deve ser encontrado preferencialmente no sítio do N , enquanto que em nanotubo sera encontrado preferencialmente no sítio do Ga . Nossa explicação para esta preferência é fundamentada numa análise da geometria ao redor do defeito. Num cristal teremos um C tetracoordenado (quatro ligações $C - N$), enquanto que num nanotubo temos o C fazendo três ligações $C - N$ como é observado em nanotubos de CN_x , sendo que esta estrutura apresenta uma grande estabilidade.

A análise da estrutura de bandas e da densidade de estados projetada mostra que para Si e C no sítio do N temos um nível aceitador com uma separação de spin de 0,7 eV sendo este nível principalmente localizado na impureza. Por outro lado, para Si e C no sítio de Ga temos um nível doador com uma certa dispersão, indicando que neste caso teremos a formação de defeitos rasos e conseqüentemente um semiconductor do tipo n (doador).

Resumindo, nossos resultados confirmam que o *strain* para nanotubos de GaN é pe-

queno e a grande dificuldade na produção de nanotubos de GaN vem da dificuldade de obter estruturas planares. Agora uma vez produzidos estes nanotubos, nossos resultados mostram que estes poderão ter grande aplicabilidade na construção de dispositivos eletrônicos de dimensões nanométricas e defeitos influenciam as propriedades dos nanotubos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GEIM, A. K. e NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials** v. 6, p. 183-191, 2007.
- [2] IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon, **Nature**, v. 354, p. 56-58, 1991.
- [3] LILIENTAL-WEBER, Z.; CHEN, Y.; RUVIMOV, S. e WASHBURN, J. Formation Mechanism of Nanotubes in GaN. **Phys. Rev. Lett.** v. 79, n. 15, p. 2835-2839, 1997.
- [4] GOLDBEERGER, J.; HE, R; ZHANG, Y.; LEE, S. *et al.* Single-crystal gallium nitride nanotubes, **Nature**, v. 422, p. 599-602, 2003.
- [5] Ji, L. W. *et al.* Growth of nanoscale InGaN self-assembled quantum dots. **J. Cryst. Growth** v. 249, p. 144-148, 2003.
- [6] HUNG, S. C. *et al.* GaN nanocolumns formed by inductively coupled plasmas etching. **Physica E** v. 28, p. 115-120, 2005.
- [7] Ji, L. W. *et al.* Growth of ultra small self-assembled InGaN nanotips. **J. Cryst. Growth** v. 263, p. 63-67, 2004.
- [8] JENG, Y. R.; TSAI, P. C. e FANG T. H. Molecular dynamics investigation of the mechanical properties of gallium nitride nanotubes under tension and fatigue. **Nanotechnology** v. 15, p. 1737-1744, 2004.
- [9] A tese se encontra no acervo da biblioteca central da UFSM e no formato em pdf na página www.ufsm.br/pgfisica/tesedissertacoes/fagan.pdf.
- [10] Figura retirada do site <http://staff.aist.go.jp/k.harigaya/doc/nanotube/ijjima1991.jpg> visualizada em 30 de março de 2007.

- [11] Figura retirada do site <http://www.mfa.kfki.hu/int/nano/magyarul/Specmattech/5kep.jpg> visualizada em 30 de março de 2007.
- [12] KRISHNAN, A.; DUJARDIN, E.; EBBESEN, T. W.; YIANILOS, P. N. e TREACY, M. M. J. Young's modulus of single-walled nanotubes. **Phys. Rev. B** v. 58, n. 20, p. 14013-14019, 1998.
- [13] TREACY, M. M. J.; EBBESEN, T. W. e GIBSON, J. M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. **Nature** v. 381, p. 678-680, 1996.
- [14] HARRIS, P. J. F. Carbon nanotubes and related structures: New materials for the twenty-first century, Cambridge University Press, Cambridge, 1999.
- [15] COLLINS, P.G.; BRADLE, K.; ISHIGAMI, M. *et. all.* Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes, **Science**, v. 287, n. 5459, p. 1801-1804, 2000.
- [16] SOUZA FILHO, A. G. e FAGAN, S. B. Funcionalização de nanotubos de carbono. **Quím. Nova** v. 30, n. 7, p. 1695-1703, 2007.
- [17] CHENG, H.M.; LI, F. e SUN, X. Bulk morphology and diameter distribution of single-walled carbon nanotubes synthesized by catalytic decomposition of hydrocarbons, **Chemical Physics Letters**, v. 289, p. 602-610, 1998.
- [18] RAZEGHI, M.; KUNG, P. *et al.* Fabrication of GaN nanotubular material using MOCVD with an aluminium oxide membrane, **Nanotechnology**, v. 17, p. 54-59, 2006.
- [19] RAINA, G.; KULKARNI, G.U. e RAO, C.N.R. Formation of B, Al, Ga and Si nitrides from their oxides: a reactive laser ablation study, **Materials Research Bulletin**, v. 39, p. 1271-1277, 2004.
- [20] KANG, J.W.; HWANG, H.J.; SONG, K.O. *et al.* Structures, nanomechanics, and disintegration of single-walled GaN nanotubes: Atomistic Simulations, **Journal of the Korean Physical Society**, v. 43, n. 3, p. 372-380, 2003.
- [21] 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 2002.
- [22] FEYNMAN, R. P. Forces in Molecules. **Phys. Rev.** v. 56, p. 340-343, 1939.

- [23] HOHENBERG, K. e KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. B864-B871, 1964.
- [24] KOHN, W. e SHAM, J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133-A1138, 1965.
- [25] PALANDI, J. **Introdução ao método do funcional da densidade**. 2004. 34f. Monografia (Exame de qualificação para doutorado) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2004.
- [26] PERDEW, J.P. e ZUNGER, A. Self-Interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Physical Review B**, v. 23, n. 10, p. 5048-5079, 1981.
- [27] CEPERLEY, D.M. e ALDER, B.J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. **Physical Review Letters**, v. 45, n. 7, p. 566-569, 1980.
- [28] SOLER, J. M.; ARTACHO, E.; GALE, J. D.; GARCIA, A.; JUNQUERA, J.; ORDEJÓN, P. e SÁNCHEZ-PORTAL, D. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. **Journal Physics: Condensed Matter**, v. 14, n. 11, p. 2745-2779, 2002.
- [29] JUNQUERA, J.; PAZ, O.; SÁNCHEZ-PORTAL, D. e ARTACHO E. Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations. **Physical Review B**, v. 64, n. 23, p. 235111-1 a 235111-9, 2001.
- [30] BACHELET, G. B.; HAMANN, D. R. e SCHLÜTER, M. Pseudopotentials that work: From H to Pu. **Physical Review B**, v. 26, n. 8, p. 4199-4228, 1982.
- [31] TROULLIER, N. e MARTINS, J.L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. **Physical Review B**, v. 43, n. 3, p.1993-2006, 1991.
- [32] ZUNGER, A. e COHEN, M. L. First-principles nonlocal-pseudopotentials approach in the density-functional formalism: Development and application to atoms. **Physical Review B**, v. 18, n. 10, p. 5449-5472, 1978.
- [33] KERKER, G. P. Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications. **Journal Physics C**, v. 13, n. 9, p. L189-L194, 1980.
- [34] HAMANN, D. R.; SCHLÜTER, M. e CHIANG, C. Norm-Conserving Pseudopotentials. **Physical Review Letter**, v. 43, n. 20, p. 1494-1497, 1979.

- [35] KLEINMANN, L. e BYLANDER, D. M. Efficacious Form for Model Pseudopotentials. **Physical Review Letter**, v. 48, n. 20 p. 1425-1428, 1982.
- [36] SANKEY, O. F. e NIKLEWSKI, D. J. Ab initio multicenter tight-binding model for molecular-dynamics simulations and other applications in covalent systems. **Phys. Rev. B**, v. 40, n. 6, p. 3979-3995, 1989.
- [37] ROOTHAN, C. C. J. New developments in molecular orbital theory. **Rev. Mod. Phys.** v. 23, n. 2, p. 69-89, 1951.
- [38] LOUIE, S. G.; FROYEN, S e COHEN M. L. Nonlinear ionic pseudopotentials in spin-density-functional calculation. **Phys. Rev. B** v. 26, n. 4, p. 1738-1742, 1982.
- [39] Trabalho de graduação II do aluno James Almeida sob orientação do professor Dr. Paulo C. Piquini.
- [40] MONKHORST, H. J. e PACK, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. **Phys. Rev. B** v. 13, n. 12, p. 5188-5192, 1976.
- [41] MURNAGHAN, F. D. The compressibility of Media under Extreme Pressures. **Proceedings of the National Academy of Sciences** v. 30, p. 244-247, 1944.
- [42] LESZCZYNSKI, M.; SUSKI, T.; PERLIN, P.; TEISSEYRE, H.; GRZEGORY, I.; BOC-KOWSKI, M.; JUN, J.; POROWSKI, S. e MAJOR, J. Lattice constants, thermal expansion and compressibility of gallium nitride. **J. Phys. D: Appl. Phys.** v. 28, p. A149-A153, 1995.
- [43] 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, n. 8, p. 5521-5535, 1999.
- [44] WRIGHT, A. F. e NELSON J. S. Explicit treatment of the gallium 3d electrons in *GaN* using the plane-wave pseudopotential method. **Phys. Rev. B** v. 50, n. 4, p. 2159-2165, 1994.
- [45] STRITE, S. *et al.* An investigation of the properties of cubic GaN grown on GaAs by plasma-assisted molecular-beam epitaxy. **J. Vac. Sci. Technol. B** v. 9, n. 4, p. 1924-1929, 1991.

- [46] YET, C.-Y.; LU, Z. W.; FROYEN, S. e ZUNGER, A. Zinc-blend-wurtzite polytypism in semiconductors. **Phys. Rev. B** v. 20, n. 16, p. 10086-10097, 1992.
- [47] ZORODDU, A.; BERNARDINI, F. e RUGGERONI P. First-principles prediction of structure, energetics, 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, n. 4, p. 045208-[6], 2001.
- [48] BOGUSLAWSKI, P.; BRIGGS, E. L. e BERNHOLC J. Amphoteric properties of substitutional carbon impurity in GaN and AlN. **Appl. Phys. Lett** v. 69, n. 2, p. 233-235, 1996.
- [49] RAMOS, L. E. *et al.* Group-IV and group-V substitutional impurities in cubic group-III nitrides. **Phys. Rev. B** v. 68, n. 8, p. 085209[1-12], 2003.
- [50] MONEMAR, B. Fundamental energy gap of GaN from photoluminescence excitation spectra. **Phys. Rev. B** v. 10, n. 2, p. 679-681, 1974.
- [51] BLOOM, S.; HARBEKE, G.; MEIER, E. e ORTENBURGER, I. B. Band Structure and Reflectivity of GaN. **Phys. Stat. Sol. (b)** v. 66, p. 161-168, 1974.
- [52] XU, Y.-N.; CHING, W. Y. Electronic, optical, and structural properties of some wurtzite crystals. **Phys. Rev. B** v. 48, n. 7, p. 4335-4351, 1993.
- [53] MIN, B. J.; CHAN, C. T. e HO, K. M. First-principles total-energy calculation of gallium nitride. **Phys. Rev. B** v. 45, n. 3, p. 1159-1162, 1992.
- [54] LEE, S. M.; LEE, Y. H.; HWANG, Y. G.; ELSNER, J.; POREZAG, D. e FRAUENHEIM, T. Stability and electronic structure of GaN nanotubes from density-functional calculations, **Physical Review B**, v. 60, n. 11, p. 7788-7791, 1999.
- [55] MINTMIRE, J. W. e WRITE C.T. Electronic and structural properties of carbon nanotubes. **carbon** v. 33, n. 7, p. 893-902, 1995.
- [56] BLASE, B.; RUBIO, A.; LOUIE, S. G.; COHEN, M. L. Stability and Band Gap Constancy of Boron Nitride Nanotubes. **Europhys. Lett.** v. 28, n. 5, p. 335-340, 1994.
- [57] ZHAO, M.; XIA, Y.; ZHANG D. E MEI L. Stability and electronic structure of AlN nanotubes. **Phys. Rev. B** v. 68, n. 23, p. 235415[1-4], 2003.

- [58] SCHMIDT, T. M.; BAIERLE, R. J.; PIQUINI, P. e FAZZIO, A. Theoretical study of native defects in BN nanotubes. **Phys. Rev. B** v. 67, n. 11, p. 113407-[4 pages], 2003.
- [59] PIQUINI, P.; BAIERLE, R. J.; SCHMIDT, T. M. e FAZZIO, A. Formation energy of native defects in BN nanotubes: an ab initio study. **Nanotechnology** v. 16 , n. 6, p. 827-831, 2005.
- [60] ROSSATO, J.; BAIERLE, R. J. e ORELLANA, W. stability and electronic properties of vacancies and antisities in BC_2N nanotubes. **Phys. Rev. B** v. 75, n. 23 , p. 235401-[7 pages], 2007.
- [61] LIMPIJUMNONG, S. e VAN DE WALLE C.G. Diffusivity of native defects in GaN. **Phys. Rev. B** v. 69, n. 3, p. 035207[11], 2004.
- [62] NEUGEBAUER, J. e VAN DE WALLE, C. Atomic geometry and electronic structure of native defects in GaN. **Phys. Rev. B** v. 50, n. 11, p. 8067-8070, 1994.
- [63] ROSSATO, J.; BAIERLE, R. J.; FAZZIO, A. e MOTA, R. Vacancy formation process in carbon nanotubes: First-principles approach. **Nano Lett.** v. 5, n. 1, p. 197-200, 2005.
- [64] ORELLANA, W. e FUENTEALBA, P. Structural, electronic and magnetic properties of vacancies in single-walled carbom nanotubes. **Surf. Sci.** v.600, n.18, p. 4305-4309, 2006.
- [65] DA SILVA, A. J. R.; FAZZIO, A. e ANTONELLI, A. Bundling up carbon nanotubes through wigner defects. **Nano lett.** v. 5, n. 6, p. 1045-1049, 2005.
- [66] AJAYAN, P. M.; RAVIKUMAR, V. e CHARLIER, J.-C. Surface Reconstructions and Dimensional Changes in Single-Walled Carbon Nanotubes. **Phys. Rev. Lett.** v. 81, n. 7, p. 1437-1440, 1998.
- [67] KRASHENINNIKOV, A. V.; NORDLUND, K.; SIRVIO, M.; SALONEN, E. e KOINONEN, J. Formation of ion-irradiation-induced atomic-scale defects on walls of carbon nanotubes . **Phys. Rev. B** v. 63, n. 24, p. 245405[6], 2001.
- [68] KRASHENINNIKOV, A. V. e NORDLUND, K. Stability of irradiation-induced point defects on walls of carbon nanotubes. **J. Vac. Sci. Technol. B** v. 20, p. 728-733, 2002.
- [69] LU, A. J. e PAN, B. C. Nature of single vacancy in achiral carbon nanotubes. **Phys. Rev. Lett.** v. 92, n. 10, p. 105504-[4 pages], 2004.

- [70] BOGUSLAWSKI, P.; BRIGGS, E. L. e BERNHOLC, J. Amphoteric properties of substitutional carbon impurity in GaN and AlN. **Appl. Phys. Lett.** v. 69, n. 2, p. 233-235, 1996.
- [71] WRIGHT, A. F. Substitutional and interstitial carbon in wurtzite GaN **J. Appl. Phys.** v. 92, n. 5, p. 2575-2585, 2002.
- [72] EWELS, C. P. e GLERUP U. Nitrogen doping in carbon nanotubes. **J. of Nanoscience and Nanotechnology** v. 5, n. 9. p. 1345-1363, 2005.
- [73] FRAGNEAUD, B. *et al.* Efficient coating of N-doped carbon nanotubes with polystyrene using atomic transfer radical polymerization. **Chem. Phys. Lett.** v. 419, p. 567-573, 2006.
- [74] HAUTAKANGAS, S.; DILA, J.; ALATALO, M. e SAARINEN, K. Vacancy Defects as Compensating Center in Mg-Doped GaN, **Physical Review Letter**, v. 90, n. 13, p. 137402-1 a 137402-4, 2003.

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 α 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 $\delta F[t]/\delta f$ 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 Δx , de modo que, em cada célula, a variação δf 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 δf_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 δf_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 δF e δf_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 δ_{kj} é a delta de Kronecker. Assim, por analogia, escreve-se:

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

onde $\delta(\vec{r}' - \vec{r})$ 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:

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