



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE FÍSICA

Júlio César da Silva

**Estudo Teórico de Defeitos em nanoestruturas
cristalinas de Nitreto de Índio**

Uberlândia

2012

Júlio César da Silva

**Estudo Teórico de Defeitos em
nanoestruturas cristalinas de Nitreto de
Índio**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Programa de Graduação em Física da Universidade Federal de Uberlândia como requisito parcial para obtenção do título de Licenciado em Física.

Orientador:

Prof^o Dr. Tomé Mauro Schmidt

Uberlândia

2012

Júlio César da Silva

**“ Estudo Teórico de Defeitos em
nanoestruturas cristalinas de Nitreto de
Índio ”**

**Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Programa de Gradu-
ação em Física da Universidade Fe-
deral de Uberlândia, como requisito
parcial para a obtenção do título de
Licenciado em Física.**

Área de Concentração: Física

Uberlândia, 29 de agosto de 2012

Banca Examinadora

Prof. Dr. Tomé Mauro Schmidt - UFU

Prof. Dr. Roberto Hiroki Miwa - UFU

Prof. Dr. Newton Martins Barbosa Neto - UFU



Universidade Federal de Uberlândia
Instituto de Física

Coordenação de Física – Licenciatura

Av. João Naves de Ávila, 2121 – C.P. 593 – CEP 38400-902 – Uberlândia - MG - Brasil
Fone: (034) 3239-4055 – Fax: (034) 3239-4106 – email: cofis@ufu.br

ATA DA DEFESA DE
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Na data de 29 de agosto de 2012, a Banca Examinadora abaixo assinada
(aprovou/reprovou) APROVOU a Defesa do Trabalho de Conclusão de Curso intitulado
“Estudo Teórico de Direitos em nanoestruturas cristalinas de Nitreto de Índio”
defendido pelo(a) estudante *Julio César da Silva*, matrícula 11011FIS231.

Uberlândia, 29 de agosto de 2012.

– Tomé Mauro Schmidt – *Orientador*

Instituto de Física - UFU

– Newton Martins Barbosa Neto –

Instituto de Física - UFU

– Roberto Hiroki Miwa –

Instituto de Física - UFU

*Dedico este trabalho
a Minha Família.
Foi tudo por vocês!*

Agradecimentos

Agradecimentos

Ao professor Tomé Mauro Schmidt pelo incentivo, dedicação e orientação por todo tempo. Foi uma honra poder conviver, aprender, ter tanto apoio e um direcionamento nos rumos a seguir. Muito Obrigado!

A todos os professores do INFIS, que compartilharam tanto conhecimento, e foram os principais responsáveis por esta vitória. Se foi possível escrever e entender este trabalho, foi tudo graças a vocês!

Aos técnicos administrativos do INFIS, desde sempre tão prestativos. Em especial os técnicos André e Agrenor pelo companheirismo e longos papos de corredor sobre futebol. É uma pena que vocês ainda não aprenderam a torcer.

A todos do laboratório de Estrutura Eletrônica pelo companheirismo durante todo esse tempo. Além de terem sido ótimos professores, foram excelentes amigos.

A todos amigos que conheci na UFU durante esse período, em especial a galera do Diretório Acadêmico Cesar Lattes, pelos inesquecíveis momentos de alegria, farras, descontração e muito estudo. Foi um enorme prazer conhecer e conviver com todos vocês.

Um agradecimento a UFU, que proporcionou o meu reencontro com dois irmãos, Hugo e Miguel, que a muito tempo não via. Já fazia 18 anos que não os via. Foi um prazer conviver com vocês meus camaradas.

E um agradecimento especial a todos os moradores e agregados da República Frajuta, o melhor porto seguro de todos. Obrigado por estarem presentes em todos os momentos de felicidade, paz, futebol e muita música. E principalmente pelo ombro amigo, por terem ajudado a segurar as pontas nos momentos mais difíceis, que não foram poucos. Obrigado a todos vocês meus amigos!

Um muito obrigado a todos que contribuíram para que esse sonho se tornasse realidade.

“É melhor atirar-se à luta em busca de dias melhores, mesmo correndo o risco de perder tudo, do que permanecer estático como os pobres de espírito, que não lutam, mas também não vencem; que não conhecem a dor da derrota, mas não têm a glória de ressurgir dos escombros. Esses pobres de espírito, ao final da jornada na Terra, não agradecem a Deus por terem vivido, mas desculpam-se ante Ele por terem simplesmente passado pela vida. ”

Robert Nesta Marley

Resumo

Este trabalho tem como foco a aplicação da nanociência no estudo de nanoestruturas de nitreto de índio. O assunto principal da pesquisa são os semicondutores de InN, que são materiais que apresentam várias aplicações na nanoeletrônica em geral. Na realização dos cálculos utilizamos métodos computacionais de primeiros princípios dentro do formalismo da Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Para descrever o termo de troca e correlação, foram utilizadas aproximações do gradiente generalizado (GGA) e da densidade local (LDA). Também foi usado o código computacional VASP (Vienna Ab initio Package Simulation) e o cluster do Laboratório de Física Computacional (LFC) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU). Neste trabalho foram estudadas as propriedades estruturais e eletrônicas, em diferentes tipos de defeitos pontuais, como vacâncias e dopagem de magnésio, para as nanoestruturas de bulk e nanofio de InN. O objetivo final era obter as energias de formação de cada sistema, e verificar quais são mais estáveis. Para o *bulk* as estruturas que apresentaram maior estabilidade foram a vacância de nitrogênio, e Mg intersticial, ambos materiais tipo n. Para os nanofios, os defeitos que apresentaram menor energia de formação foi Mg substitucional índio, tipo p, e Mg intersticial, tipo n. Porém, o crescimento destas estruturas experimentalmente é complexo, e poucos trabalhos experimentais são encontrados na literatura para comparação dos resultados.

Palavras-chave: Teoria do Funcional da Densidade, defeitos em cristais de InN.

Lista de Figuras

1.1	Imagem de microscopia eletrônica de varredura, de nanofios de InN crescidos em substrato de Si, com uma alta concentração de dopagem de Mg [1].	10
1.2	Estrutura de $In_{1-x}Ga_xN$, promissor semiconductor para aplicação em células solares, pois abrange praticamente todo espectro da luz do sol.	11
2.1	Ciclo de auto consistência para cálculos utilizando DFT.	20
2.2	Bandas de energia para os metais, semicondutores e isolantes.	21
2.3	Esquema de estrutura de bandas para semicondutores.	22
2.4	Cristal de silício e ligações covalentes no cristal de silício.	22
2.5	Ligações covalentes a) no material tipo n, e b) no material tipo p.	23
2.6	Esquema de estrutura de bandas para materiais a) tipo n, b) intrínsecos e c) tipo p.	23
3.1	Estrutura cristalina do nitreto de índio na forma hexagonal wurtzita.	25
3.2	Célula unitária do InN wurtzita com 4 átomos na base.	26
3.3	Primeira zona de Brillouin da rede hexagonal wurtzita.	26
3.4	Célula unitária do <i>bulk</i> de InN wurtzita com 4 átomos na base. Os átomos dourados são os índios e os prateados são os nitrogênios	27
3.5	Representação da convergência da supercélula de InN com 4 átomos. Relacionando a Energia total (eV) e parâmetro de rede Å.	27
3.6	Estrutura de bandas da célula unitária de InN na fase wurtzita com 4 átomos na base	28
3.7	<i>Bulk</i> de InN wurtzita com 72 átomos a) visão superior e b) visão lateral.	28
3.8	Estrutura de bandas do <i>bulk</i> de InN na fase wurtzita com 72 átomos e densidade total de estados orbitais - DOS (<i>density of states</i>)	29
3.9	Defeito pontual de vacância.	29

3.10	a) <i>Bulk</i> de InN wurtzita com uma vacância de In e b) estrutura de bandas do <i>bulk</i> de InN para o defeito de Vac_{In}	30
3.11	a) <i>Bulk</i> de InN wurtzita com uma vacância de N e b) estrutura de bandas do <i>bulk</i> de InN para o defeito de Vac_N	30
3.12	a) Impureza substitucional b) impureza intersticial.	31
3.13	<i>Bulk</i> de InN com a impureza de Mg, criando um defeito de Mg_{In}	31
3.14	Estrutura de bandas do <i>bulk</i> de InN na fase wurtzita para o defeito pontual de Mg_{In} , densidade de estados total do <i>bulk</i> , densidade total e densidade de estados projetados nos orbitais s , p e d para a impureza de Mg.	32
3.15	Imagem local do sítio com a impureza de Mg, para a estrutura de Mg_N otimizada.	32
3.16	Estrutura de bandas do <i>bulk</i> de InN na fase wurtzita para o defeito pontual de Mg_N , densidade de estados total do <i>bulk</i> , densidade de estados total e projetada nos orbitais s , p e d para a impureza de Mg.	33
3.17	Imagem local do sítio com a impureza de Mg, para a estrutura de Mg_i otimizada.	34
3.18	Estrutura de bandas do <i>bulk</i> de InN na fase wurtzita para o defeito pontual de magnésio intersticial, densidade de estados total do <i>bulk</i> , densidade de estados total e projetada nos orbitais s , p e d para a impureza de Mg.	35
3.19	Molécula de N_2 , após a estrutura otimiza com $d = 0,12$ nm	35
3.20	a) Estrutura tetragonal e b) <i>Bulk</i> de índio metálico após a estrutura otimizada.	36
3.21	a) Estrutura hexagonal e b) <i>Bulk</i> de magnésio metálico após a estrutura relaxada.	36
3.22	Nanofios de InN saturados com hidrogênio, a) 24 átomos, $d = 0,66$ nm, b) 72 átomos, $d = 1,41$ nm e c) 144 átomos, $d = 1,41$ nm. Os nanofios b) e c) apresentam o mesmo diâmetro, e), pois a estrutura foi aumentada apenas na direção de crescimento do fio.	37
3.23	Estrutura de bandas para os nanofios de InN a) 24 átomos, $d = 0,66$ nm, b) 72 átomos, $d = 1,41$ nm e c) 144 átomos, $d = 1,41$ nm.	37
3.24	Estrutura de bandas para a) Vac_{In} e b) Vac_N	38
3.25	Nanofio de InN com um defeito pontual de Mg_{In}	38

3.26	Estrutura de bandas do nanofio de InN na fase wurtzita para o defeito pontual de Mg_{In} , densidade de estados total do <i>bulk</i> , densidade total e densidade de estados projetados nos orbitais <i>s</i> , <i>p</i> e <i>d</i> para a impureza de Mg.	39
3.27	Imagem local do sítio da impureza de Mg após a otimização da estrutura.	39
3.28	Estrutura de bandas do nanofio de InN para o defeito pontual de Mg_N , densidade de estados total do <i>bulk</i> , densidade total e densidade de estados projetados nos orbitais <i>s</i> , <i>p</i> e <i>d</i> para a impureza de Mg.	40
3.29	Imagem local do sítio da impureza de Mg para o defeito de Mg_i	40
3.30	Estrutura de bandas do nanofio de InN para o defeito pontual de Mg_i , densidade de estados total do <i>bulk</i> , densidade total e densidade de estados projetados nos orbitais <i>s</i> , <i>p</i> e <i>d</i> para a impureza de Mg.	41
3.31	Intervalos das energias de formação dos defeitos para o <i>bulk</i> , no caso de extremos, rico em índio e rico em nitrogênio.	44
3.32	Intervalos das energias de formação dos defeitos nos nanofios para o caso de extremos, rico em índio e rico em nitrogênio.	44
5.1	Efeito de difração	49

Lista de Tabelas

3.1	Parâmetros de rede da fase <i>bulk</i> do InN wurtzita, utilizando aproximações GGA e LDA, comparando com os valores encontrados na literatura.	27
3.2	Distância de ligação da impureza de Mg com os átomos de In e N vizinhos, para o defeito de Mg_N	33
3.3	Distância de ligação da impureza de Mg com os átomos de In e N vizinhos, para o defeito de Mg intersticial.	34
3.4	Potenciais químicos para as estruturas de N_2 , In_{Met} e Mg_{Met}	36
3.5	Energias de formação dos defeitos estudados nas estruturas <i>bulk</i> e nanofio. . . .	42
3.6	Energias de formação dos defeitos da estrutura <i>bulk</i> para o caso de extremos, rico em índio e rico em nitrogênio.	43
3.7	Energias de formação dos defeitos nos nanofios para o caso de extremos, rico em índio e rico em nitrogênio.	44

Sumário

1	Introdução	10
2	Metodologia	13
2.1	Cálculos de Primeiros Princípios	13
2.1.1	O problema de Muitos Corpos	13
2.2	A aproximação de Born-Oppenheimer	15
2.3	Teoria do Funcional da Densidade	16
2.3.1	Os Teoremas de Hohenberg e Kohn	16
2.3.2	As equações de Kohn e Shan	18
2.4	Aproximações para o funcional de <i>Exchange</i> , troca e correlação	20
2.5	Semicondutores	21
2.6	Código Computacional Vasp	24
3	Resultados e Discussões	25
3.1	Cristal de InN	25
3.2	O <i>Bulk</i> de nitreto de índio	27
3.2.1	Defeitos de vacância	29
3.2.2	Dopagem	31
3.2.3	Mg substitucional índio - Mg_{In}	31
3.2.4	Mg substitucional nitrogênio - Mg_N	32
3.2.5	Mg intersticial - Mg_i	34
3.3	A molécula de N_2 , o <i>bulk</i> de índio metálico e o <i>bulk</i> de magnésio metálico . . .	35

3.4	Nanofios de InN	36
3.4.1	Defeitos de vacância	38
3.4.2	Mg substitucional índio - Mg_{In}	38
3.4.3	Mg substitucional nitrogênio - Mg_N	39
3.4.4	Mg intersticial - Mg_i	40
3.5	Cálculo das Energias de Formação	41
4	Conclusão	45
	Referências Bibliográficas	46
5	Apêndice I	48
5.1	Rede Cristalina	48

1 *Introdução*

Um dos ramos da ciência mais comentados atualmente, a nanotecnologia permite o estudo de objetos em escala atômica e molecular. Usando técnicas e ferramentas desenvolvidas nos dias de hoje, possibilita organizar átomos e moléculas da maneira que desejarmos, tornando o estudo em nanomateriais de extrema importância. O prefixo "*nano*" envolve todo tipo de desenvolvimento tecnológico dentro da escala de 0.1 a 100 nanômetros.

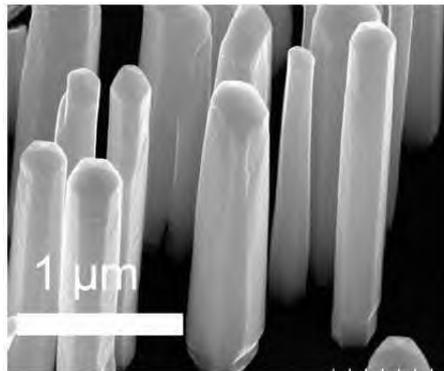


Figura 1.1: Imagem de microscopia eletrônica de varredura, de nanofios de InN crescidos em substrato de Si, com uma alta concentração de dopagem de Mg [1].

Ela permite transformações em diversas áreas como saúde, têxtil e confecção, na indústria alimentícia, na eletrônica, entre outras. Neste trabalho estudamos a aplicação da nanotecnologia na área da eletrônica, conhecida como nanoeletrônica. Esta área abrange dispositivos eletrônicos, optoeletrônicos, spintrônicos, eletrônica molecular, etc. O foco do nosso trabalho está nos semicondutores, que são de muita aplicação tecnológica na indústria de eletrônicos, e fazem parte do nosso dia a dia.

Na última década vários estudos têm sido feitos em semicondutores de nitreto do grupo III, onde materiais como AlN, GaN, e InN [2], têm apontado diversas aplicações na nanoeletrônica e em óptica, como transistores [3], fotodetetores, sensores, lasers de emissão de luz, baterias [4] e LED's [5,6], devido a extensão de seus *band gaps* de 0,9 a 6,2 eV, que cobrem a região do infravermelho, toda a região do visível e ultravioleta (UV) [7,8].

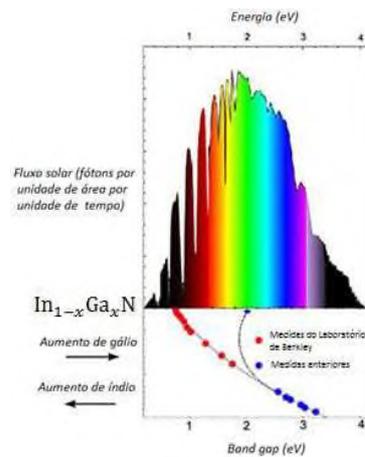


Figura 1.2: Estrutura de $In_{1-x}Ga_xN$, promissor semiconductor para aplicação em células solares, pois abrange praticamente todo espectro da luz do sol.

O nitreto de índio (InN), que é o material em estudo neste trabalho, apresenta ser um material muito promissor, pois possui a menor massa efetiva dentre os semicondutores do grupo III e, logo, a mais alta mobilidade de portadores de carga, podendo proporcionar um significativo avanço nos dispositivos de alta frequência [9]. Em contrapartida, o seu crescimento é o mais complicado entre os nitretos, e poucos relatos sobre trabalhos experimentais são encontrados. Talvez por isto, nas últimas décadas houve certa imprecisão em alguns resultados, como o *band gap* por exemplo [10], gerando uma discussão entre os cientistas. Nos últimos anos com a melhoria nas técnicas de crescimento, melhores resultados foram obtidos, minimizando esta imprecisão.

Este trabalho faz parte de um projeto de pesquisa mais geral [11,12], envolvendo o estudo das propriedades eletrônicas e estruturais de materiais nanoestruturados. Dentre os vários problemas que queremos estudar nestes nanomateriais, contribuindo para a comunidade científica, e que ainda pouco sabemos sobre eles, são as configurações das estruturas atômicas e eletrônicas. Estas são imprescindíveis para a determinação de suas aplicações, além de possibilitar a identificação de novos materiais com diferentes propriedades, podendo ser aplicados em novas tecnologias. Em particular, estamos interessados nas propriedades estruturais e eletrônicas de nanoestruturas de InN, onde um dos grandes problemas é o entendimento dos diferentes defeitos que ocorrem em InN. Este material na forma cristalina, pode ser tanto tipo-p como tipo-n, dependendo da concentração de Mg [13], e possui carácter tipo-n quando intrínseco [14], similar ao GaN. O primeiro relato sobre a síntese de InN ocorreu em 1938 [15], onde amostras de

InN wurtzita foram produzidas para estudos de difração de raios-X. Entre 1938 e 1992

a pesquisa em nitreto de índio era esporádica, onde o primeiro sucesso no crescimento deste material ocorreu em 1972 por Hovel e Cuomo[16], que produziram os primeiros filmes de InN, utilizando o método *sputtering* reativo de radio frequência(RF), e conseguiram um material com alta mobilidade.

Baseando-se na metodologia de primeiros princípios, este trabalho propõe investigar defeitos em InN cristalino, como vacâncias e a dopagem de Mg, que é uma área onde poucos trabalhos tem sido feitos [17,18]. Dentre os métodos de primeiros princípios, utilizamos um método baseado na Teoria do Funcional da Densidade[19,20,21], onde a interação eletrônica é tratada usando pseudopotenciais de primeiros princípios, com conservação da norma, onde a configuração de equilíbrio é determinada através do cálculo das forças de Hellman-Feynman. Para a simulação computacional, foi utilizado o *cluster* do Laboratório de Física Computacional (LFC) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU). Nos cálculos realizados utilizamos o código computacional VASP (*Vienna Ab-initio Simulation Package*), onde tomamos como base ondas planas. Para reduzir o custo computacional os pseudopotenciais são ultra suaves, porém, mantendo o rigor de um cálculo de primeiros princípios.

Nossa meta final era o estudo de nanoestruturas compostas deste semiconductor. Começamos por estudar a célula unitária de InN. Analisando as propriedades estruturais, testamos os pseudopotenciais, LDA e GGA, e encontramos os parâmetros de rede do InN na estrutura wurtzita. Após a otimização da estrutura cristalina, foi analisado a estrutura de bandas do InN. Este material possui um *band gap* muito pequeno, o valor aceitável hoje é de 0,7 eV [10], e obtivemos em nosso trabalho aproximadamente zero. Isso pode ter ocorrido porque nossos cálculos são baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

Obtidas as propriedades elementares deste material, outras estruturas foram analisadas, como o *bulk* (material sólido com dimensões infinitas) de InN e o nanofio de InN. Estas estruturas foram analisadas intrinsecamente, e com defeitos de diferentes naturezas, como vacâncias, e dopagem de Mg. Paralelamente, para a complementação do trabalho, foram analisadas as estruturas de *bulk* de índio, *bulk* de magnésio e a molécula de nitrogênio, que fornecem dados necessários na continuação do estudo.

2 Metodologia

2.1 Cálculos de Primeiros Princípios

A metodologia que permite estudar as propriedades eletrônicas de sólidos, utilizada no cálculo de sistemas interagentes de muitos corpos, constituídos por N_e elétrons e N_n núcleos, é chamada de metodologia de primeiros princípios (*ab initio*). Na mecânica quântica, a equação central que utilizamos para tratar um sistema dinâmico é a equação de Schrödinger (ES):

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

onde Ψ é a função de onda total, \hat{H} é o hamiltoniano e E o auto-valor que representa a energia total do sistema. Tendo esta metodologia como base, podemos escrever o hamiltoniano não relativístico, utilizado no cálculo de moléculas e sólidos.

$$\hat{H} = T_e(\vec{r}) + T_n(\vec{R}) + V_{e-n}(\vec{r}, \vec{R}) + V_{e-e}(\vec{r}) + V_{n-n}(\vec{R}) \quad (2.2)$$

onde $T_e(\vec{r})$ é a energia cinética dos elétrons, $T_n(\vec{R})$ a energia cinética dos núcleos, $V_{e-n}(\vec{r}, \vec{R})$ a energia potencial entre elétrons e núcleos, $V_{e-e}(\vec{r})$ a energia potencial entre os elétrons e $V_{n-n}(\vec{R})$ a energia potencial entre núcleos.

O termo de interação coulombiana $V_{e-e}(\vec{r})$ e o termo cinético dos elétrons $T_e(\vec{r})$ são chamados universais e são os mesmos para qualquer sistema de partículas interagentes. Assim sendo, o sistema pode ser descrito pelo potencial atrativo entre elétrons e núcleos $V_{e-n}(\vec{r}, \vec{R})$, também conhecido como potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, sendo chamado de não universal.

2.1.1 O problema de Muitos Corpos

Para tratarmos o problema de muitos corpos, temos que analisar antes um problema mais simplificado. Um exemplo estudado em Mecânica Quântica, em qualquer curso de física, por

ser um dos mais simples, é o átomo de hidrogênio. A equação de Schrödinger independente do tempo que descreve o sistema tem a seguinte forma:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - k \frac{e^2}{|\vec{r}|} \right] \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}) \quad (2.3)$$

O primeiro é o termo cinético, escrito em função da constante de Planck, \hbar , da massa do elétron, m_e , e do operador laplaciano

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \quad (2.4)$$

O segundo termo descreve a interação eletrostática entre o próton(+ e) e o elétron(- e). Esta equação determina os níveis de energia, E , que podem ser ocupados pelo elétron, e a função de onda $\Psi(\vec{r})$. Assim sendo, a probabilidade de encontrarmos o elétron no ponto r , é o quadrado do módulo da função de onda,

$$P(\vec{r}) = |\Psi(\vec{r})|^2. \quad (2.5)$$

Já o hélio, que é o elemento que está ao lado do hidrogênio na tabela periódica, possui 2 prótons e 2 elétrons. Os elétrons interagem não somente com os núcleos mas também com os outros elétrons, se repelindo mutuamente através da interação coulombiana. Nesse caso escrevemos a equação de Schrödinger como:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - 2k \frac{e^2}{|\vec{r}_1|} - 2k \frac{e^2}{|\vec{r}_2|} + k \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right] \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (2.6)$$

Esta equação diferencial depende das coordenadas espaciais dos dois elétrons, \vec{r}_1 e \vec{r}_2 . Tal como no hidrogênio, temos respectivamente os termos cinéticos, os termos de interação elétron-núcleo e o último representa a interação elétron-elétron. Este último termo torna a resolução analítica da equação impossível, sendo resolvida apenas através de métodos numéricos.

Quando aumentamos o número de elétrons no sistema, o número de termos também aumenta, e a função de onda fica com cada vez mais variáveis. Com isso a dificuldade para se resolver a ES aumenta exponencialmente. Existem casos relativamente modestos onde é impensável tentar resolver diretamente a ES para um sistema de muitos corpos, mesmo usando os computadores mais poderosos do mundo. Tomemos o átomo de nitrogênio como exemplo. A ideia é resolver a ES para este átomo e armazenar a função de onda em DVDs. Por ser uma função contínua, podemos guardar os valores de Ψ em alguns pontos do espaço, digamos 10

pontos. O nitrogênio tem 7 elétrons, e como Ψ depende de $3N$ variáveis, temos $3 \times 7 = 21$ graus de liberdade (21 variáveis). Assim, temos que armazenar um total de 10^{21} valores. Em um computador, cada número ocupa 8 bytes, que dá um total de 8×10^{21} bytes, aproximadamente $7,5 \times 10^{13}$ gigabytes. Como um DVD comporta 4,7 gigabytes, e pesa em média 10 gramas, necessitaríamos de $1,6 \times 10^8$ toneladas de DVDs. Um problema razoável!

2.2 A aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer simplifica o problema molecular separando o movimento dos núcleos do movimento dos elétrons [22]. Os núcleos são mais pesados que os elétrons, $m_n \gg m_e$, logo, o termo de energia cinética nuclear é muito pequeno comparado com os outros termos. Tão pequeno que os núcleos podem ser considerados como fixos. Nessas condições podemos desprezar o termo de energia cinética nuclear e o termo de interação núcleo-núcleo se reduz a uma constante.

$$T_n(\vec{R}) = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{I=1}^{N_n} \frac{\nabla_I^2}{M_I} = 0 \quad (2.7)$$

$$V_{n-n}(\vec{R}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I=1}^{N_n} \sum_{J=I+1}^{N_n} \frac{e^2 Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} = C \quad (2.8)$$

O hamiltoniano descrito acima se reduz a

$$\hat{H} = T_e(\vec{r}) + V_{e-n}(\vec{r}, \vec{R}) + V_{e-e}(\vec{r}) \quad (2.9)$$

e o nosso sistema se reduz ao hamiltoniano eletrônico, que pode ser escrito como

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\nabla_i^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_n} \frac{e^2 Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=i+1}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.10)$$

Onde o conjunto de coordenadas R_I tem que ser fornecido. Assim, a equação de Schrödinger a ser resolvida passa a ser

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (2.11)$$

$$\left[\sum_{i=1}^{N_e} \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} + V_{ext}(\vec{r}_i) \right) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=i+1}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = E \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \quad (2.12)$$

As posições dos núcleos definem um potencial externo, V_{ext} , para o movimento dos elétrons, que caracteriza o sistema. Através da teoria quântica aplicada a um sistema de elétrons interagentes, busca-se obter a função de onda Ψ que dependerá parametricamente das coordenadas dos núcleos e é solução da equação de Schrödinger. Com isso, Ψ passa a depender apenas de $3n$ variáveis espaciais (três coordenadas cartesianas para cada um dos N elétrons) e nos fornece informação necessária para que possamos calcular os observáveis.

$$V_{ext}(\vec{r}) \rightarrow \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \rightarrow \text{Obser.} \quad (2.13)$$

Como exemplo, um destes observáveis é a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$. A DFT propõe utilizar a densidade eletrônica como objetivo fundamental e a partir dela obter os demais observáveis do sistema.

2.3 Teoria do Funcional da Densidade

A DFT é uma ferramenta fundamental em diversas áreas como a nanotecnologia, a biotecnologia, no desenvolvimento de novos materiais, etc. Ela foi dada como uma teoria revolucionária, pois conseguiu obter uma grande precisão nos resultados, com mais simplicidade. Inúmeras aplicações importantes foram encontradas para esta teoria, o que fez com que fosse rapidamente acolhida por outras áreas da física, como exemplo a Física do Estado Sólido, no estudo de metais, semicondutores, etc... e também pela química, porém, mais lentamente. Ela permite estudar o que nos rodeia de uma nova forma, onde os computadores nos ajudam a compreender e a prever as propriedades de átomos, moléculas e sólidos. O desenvolvimento de computadores mais potentes permitiu que as equações de Kohn- Shan, equações-chave da DFT, pudessem ser facilmente resolvidas para sistemas cada vez mais complexos.

2.3.1 Os Teoremas de Hohenberg e Kohn

A Teoria Funcional da Densidade foi proposta por Hohenberg e Kohn em 1964 [13] e buscava determinar o estado fundamental de um gás de elétrons interagindo com um potencial externo, usando o formalismo de um gás de elétrons independentes. Assim como o método de

Thomas Fermi, buscava utilizar as propriedades de um gás de elétrons homogêneo no estudo teórico de sistemas não homogêneos.

Walter Kohn e Pierre Hohenberg publicaram um artigo onde apresentaram uma reformulação da mecânica quântica que não utilizava funções de onda. Eles propuseram como grandeza básica a densidade eletrônica, uma função tridimensional, que representa o número de elétrons encontrados num dado volume e quando armazenada cabe em menos do que um DVD. Esta grandeza contém toda informação relevante sobre o sistema. Hohenberg e Kohn provaram que todos os observáveis que podemos medir de um sistema são unicamente determinados por $\rho(\vec{r})$ isto é, são funcionais da densidade. Logo, a densidade eletrônica irá nos fornecer as propriedades de um átomo, molécula ou sólido em estudo. Dois teoremas foram propostos com base nesta teoria:

Teorema 1 (Primeiro Teorema). : *O potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$ "sentido" pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$.*

Assim, o estado fundamental do sistema pode ser encontrado minimizando a energia total em função da densidade eletrônica. Este é equivalente ao princípio variacional de Rayleigh-Ritz. Como a energia total é um observável, podemos escrevê-la em função da densidade,

$$E[\rho(\vec{r})] = \hat{T}[\rho(\vec{r})] + \hat{V}_{e-e}[\rho(\vec{r})] + \hat{V}_{e-n}[\rho(\vec{r})] \quad (2.14)$$

Os primeiros termos da equação, $\hat{T}[\rho(\vec{r})]$ e $\hat{V}_{e-e}[\rho(\vec{r})]$, são comuns em todos os sistemas e juntos formam o chamado funcional de Hohenberg-Kohn, F_{HK} e é dado por

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = \hat{T}[\rho(\vec{r})] + \hat{V}_{e-e}[\rho(\vec{r})]. \quad (2.15)$$

Podemos então reescrever a equação para a energia como,

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2.16)$$

onde $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ é conhecido como funcional universal e é válido em qualquer sistema com n elétrons.

Teorema 2 (Segundo Teorema). : *A energia do estado fundamental $E_0[\rho]$ é mínima para a densidade $\rho(\vec{r})$ exata.*

Tomando uma densidade eletrônica tentativa que satisfaça as condições de contorno e que

está associada a um V_{ext} , esta irá fornecer um valor maior que a energia do estado fundamental E_0 . A energia será mínima somente para $\rho(\vec{r})$ exata. Como a função de onda também é um funcional da densidade, $\Psi[\rho]$, para o estado fundamental temos que:

$$E[\rho_0] = F_{HK}[\rho_0] + \langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_0 \rangle. \quad (2.17)$$

Como ρ_0 determina Ψ_0 e ρ determina Ψ , temos:

$$E[\Psi_0] < E[\Psi] \quad (2.18)$$

Logo:

$$E[\rho_0] < E[\rho] \quad (2.19)$$

Porém, havia ainda um grande problema, pois não sabiam como determinar $\rho(\vec{r})$ para um sistema real. A solução deste problema foi dada rapidamente, no ano seguinte e novamente num artigo de Kohn, mas desta vez em parceria com Lu Shan [21]. Estes dois artigos formam a base da Teoria Funcional da Densidade.

2.3.2 As equações de Kohn e Shan

A idéia de Kohn-Shan foi construir um sistema de elétrons fictícios, onde estes não interagem entre si e possuem a mesma densidade do sistema real. Isto é conseguido colocando os elétrons fictícios sob a ação de um potencial efetivo, denominado potencial de Kohn-Shan, que satisfaça as condições do problema. Temos que a energia total do sistema de partículas interagentes é dada por:

$$E[\rho(\vec{r})] = \hat{T}_e[\rho(\vec{r})] + \hat{V}_{e-e}[\rho(\vec{r})] + \hat{V}_{e-n}[\rho(\vec{r})] \quad (2.20)$$

sendo $\hat{T}_e[\rho(\vec{r})]$ a energia cinética dos elétrons, $\hat{V}_{e-e}[\rho(\vec{r})]$ a energia potencial entre os elétrons e $\hat{V}_{e-n}[\rho(\vec{r})]$ a energia de interação elétron-núcleo. Podemos reescrever $T_e[\rho]$ como:

$$T_e[\rho] = T_s[\rho] + T_c[\rho] \quad (2.21)$$

onde $T_s[\rho]$ é a energia cinética do sistema de elétrons não interagente e $T_c[\rho]$ é a parcela da

energia cinética devido a correlação eletrônica. Podemos também reescrever o termo de $V_{e-e}[\rho]$ como:

$$V_{e-e}[\rho] = U_H[\rho] + U_x[\rho] + U_c[\rho] \quad (2.22)$$

Nesta equação o termo $U_H[\rho]$ representa a energia potencial da interação entre os elétrons, chamada de Hartree e é dada pela seguinte equação:

$$U_H = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}d^3\vec{r}' \quad (2.23)$$

O termo $U_x[\rho]$ representa o termo de troca, também conhecido como *exchange* e pode ser dado por:

$$U_x = -\frac{e^2}{2} \int \int \frac{\varphi_j^*(\vec{r})\varphi_k^*(\vec{r}')\varphi_j(\vec{r}')\varphi_k(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}d^3\vec{r}' \quad (2.24)$$

Onde $\varphi(\vec{r})$ são os auto-estados de uma partícula. O último termo, U_c é o potencial devido a correlação eletrônica e é desconhecido. Assim, reescrevendo a equação 2.20 temos:

$$E = T_s[\rho] + T_c[\rho] + U_H[\rho] + U_x[\rho] + U_c[\rho] + V_{e-n}[\rho] \quad (2.25)$$

Podemos então definir o termo de troca e correlação sendo:

$$E_{xc}[\rho] = T_c[\rho] + U_x[\rho] + U_c[\rho] \quad (2.26)$$

Assim obtemos a energia total eletrônica que é dada por:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + U_H[\rho] + V_{e-n}[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.27)$$

$$E[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \int d^3\vec{r} \varphi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \varphi_i(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}d^3\vec{r}' + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} + E_{xc}[\rho] \quad (2.28)$$

Nesta equação somente o termo E_{xc} não é conhecido dada a complexidade do sistema e para este utilizamos aproximações. Dentre as aproximações mais utilizadas atualmente, podemos citar a Aproximação da Densidade Local (LDA) e a Aproximação do Gradiente Genera-

lizado (GGA). Assim, podemos resolver as equações de Kohn-Shan através de um ciclo auto-consistente, figura 2.1 que supõe uma densidade eletrônica inicial e calculamos o potencial $v(\vec{r})$. Com o cálculo da densidade eletrônica e utilizando um critério de convergência, chegamos a uma densidade eletrônica final para o sistema, que nos possibilita a obtenção dos observáveis.

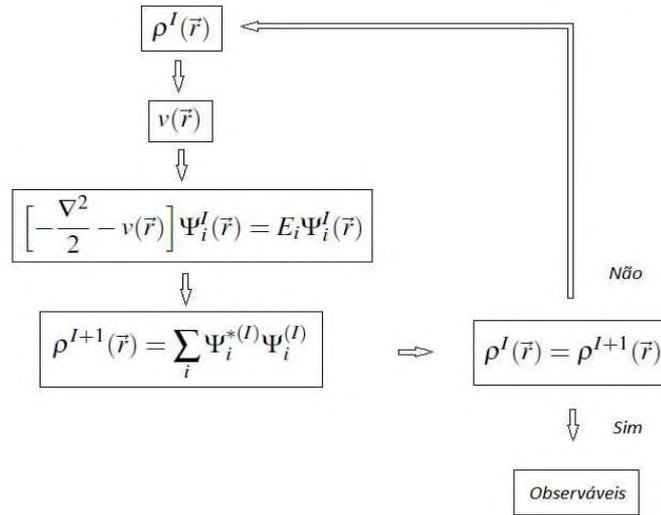


Figura 2.1: Ciclo de auto consistência para cálculos utilizando DFT.

2.4 Aproximações para o funcional de *Exchange*, troca e correlação

A DFT é formalmente exata dentro do formalismo de Kohn-Shan, mas na prática devemos fazer aproximações. O grau de precisão dos cálculos dependerá das aproximações feitas para os funcionais da densidade. Hoje em dia obtemos um alto grau de confiabilidade dos resultados já que possuímos sofisticados métodos computacionais para a realização dos cálculos. Em cálculos de comprimento de ligação, por exemplo, temos um erro médio menor que 0,001 nm, e no cálculo de energia total, um erro médio menor que 0,2 eV (uma molécula de água tem $E_T = 2081,1$ eV).

A aproximação mais simples para o termo de troca-correlação é baseada num gás de elétrons. Kohn e Shan propuseram a Aproximação de Densidade Local, LDA (do inglês, *Local Density Approximation*). Ela consiste em expressar a energia de troca-correlação por elétron em um ponto r , como a de um gás homogêneo que tenha a mesma densidade $\rho(r)$ em r .

$$E_{xc} = \int E_{xc}[\rho]\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.29)$$

Essa aproximação superestima a energia de troca e subestima a energia de correlação, o que nos retorna um bom valor de energia de troca-correlação. Ela é utilizada no tratamento de sistemas, que possuem densidades eletrônicas que não variam rapidamente dentro de uma pequena região. Para casos que a densidade eletrônica varia no espaço de uma forma menos suave, não uniforme, podemos fazer um refinamento no método LDA e incluir a dependência da primeira derivada espacial da densidade:

$$E_{xc} = \int E_{xc}[\rho, \nabla(\rho)]\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.30)$$

Esta é conhecida como Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA, *Generalized Gradient Approximation*). A energia de troca-correlação por elétron é substituída por uma função local da densidade eletrônica e do gradiente da densidade. Para esta aproximação espera-se que uma melhor descrição de sistemas não homogêneos seja obtida.

2.5 Semicondutores

Semicondutores são a essência da eletrônica moderna nos dias de hoje. Eles estão presentes em praticamente todos os dispositivos eletrônicos que utilizamos no nosso dia a dia, como computadores, celulares, aparelhos de som, etc. O reconhecimento de sua extraordinária utilidade veio em 1956, quando Shockley, Bardeen e Brattain inventaram o transistor e foram agraciados com o Prêmio Nobel de Física. Eles apresentam uma condutividade intermediária entre a dos isolantes e a dos metais e são caracterizados por possuir uma banda de valência cheia e uma banda de condução vazia a $T = 0K$, separadas por uma banda de energia proibida, conhecida como *gap* de energia, relativamente pequeno $E_{gap} < 2 \text{ eV}$ [23].

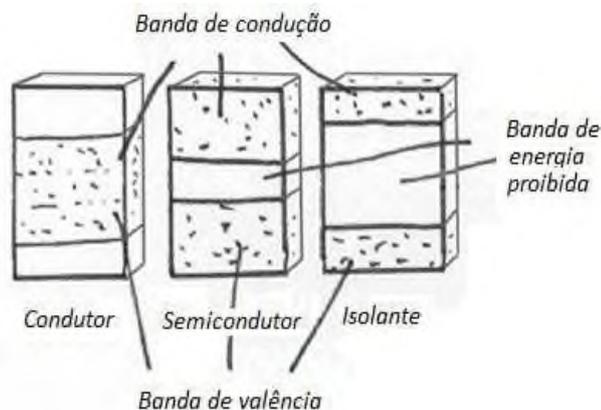


Figura 2.2: Bandas de energia para os metais, semicondutores e isolantes.

Quando fornecemos E_{gap} o suficiente para o elétron que está na banda de valência, ele vai para o estado excitado na banda de condução, figura 2.2.a). Quando um elétron decai de um estado de maior energia na banda de condução e vai para um estado de menor energia na banda de valência ele libera energia na forma de fótons, como na figura 2.2.b).

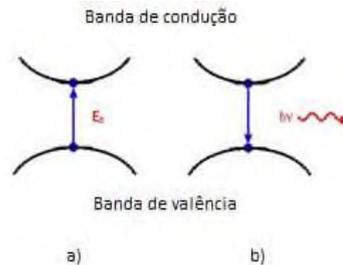


Figura 2.3: Esquema de estrutura de bandas para semicondutores.

Tomando como exemplo o Silício, que é o material mais usado na produção de semicondutores, para $T = 0K$, todas as ligações covalentes estão completas. Como pode ser visto na figura 2.3, os átomos tem oito elétrons de valência, o que faz com que o átomo tenha estabilidade química e molecular. Assim, não há elétrons livres e o material comporta-se como isolante. Porém, a temperatura ambiente ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$) este já se torna um condutor. O calor fornece energia térmica suficiente para que alguns elétrons de valência deixem a ligação covalente e conduzam.

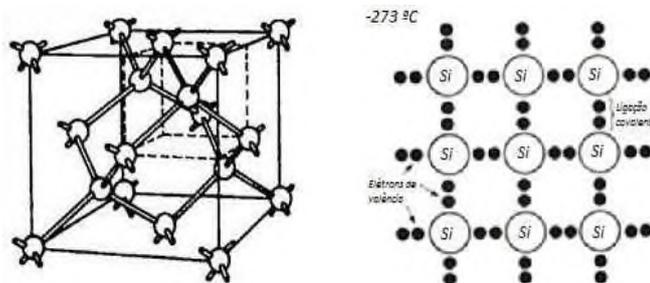


Figura 2.4: Cristal de silício e ligações covalentes no cristal de silício.

Na prática necessitamos de um material semicondutor que possua portadores livres, sendo excesso de elétrons ou buracos. Isto é conseguido tomando um cristal semicondutor puro (intrínseco) e adicionando a ele, através de técnicas especiais, certa quantidade de outros tipos de átomos. Esses átomos adicionados são chamados de impurezas e esse processo é conhecido como dopagem. As impurezas usadas na dopagem de um semicondutor intrínseco podem ser de dois tipos: a) impurezas ou átomos doadores b) impurezas ou átomos aceitadores

Todo cristal puro dopado com impurezas doadoras é designado por semicondutor tipo n e com impurezas aceitadoras, semicondutor tipo p. No semicondutor intrínseco o nível de *fermi* se encontra no meio do *gap* conforme a distribuição de Fermi-Dirac

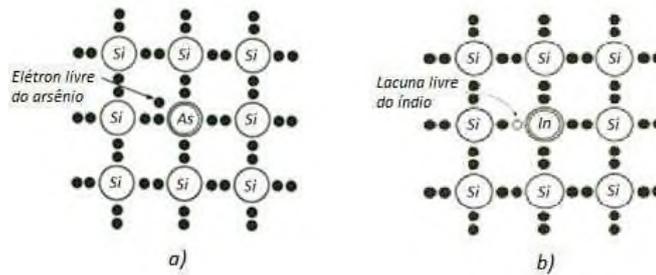


Figura 2.5: Ligações covalentes a) no material tipo n, e b) no material tipo p.

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-E_F)/KT}} \tag{2.31}$$

Num material tipo n, onde temos um acúmulo eletrônico no sistema, um nível de energia é criado próximo a banda de condução, deslocando o nível de *fermi* do meio do *gap* para próximo da banda. Quando temos um material tipo p, o nível de *fermi* se desloca para próximo da banda de valência, criando neste local um nível de energia, como pode ser visto no esquema da figura 2.5.

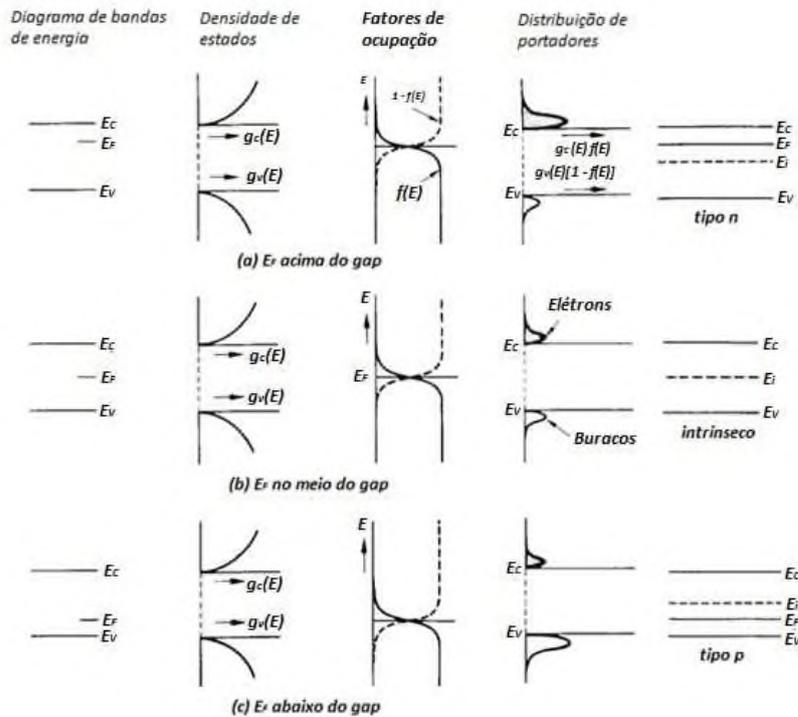


Figura 2.6: Esquema de estrutura de bandas para materiais a) tipo n, b) intrínsecos e c) tipo p.

2.6 Código Computacional Vasp

Os cálculos apresentados neste trabalho foram realizados utilizando o código computacional VASP. Este é um programa que realiza cálculos *ab initio* de estrutura eletrônica e dinâmica molecular, baseando-se na teoria funcional da densidade. O VASP toma como base ondas planas, utilizando pseudopotenciais ultrassuaves de Vanderbilt para tratar os elétrons de valência e condições periódicas de contorno. Os núcleos são tratados através da aproximação de Born-Oppenheimer. Para resolver as integrais no espaço recíproco foi utilizado o esquema proposto por Monkhorst e Pack (1976).

Foi escolhido o programa VASP por ser altamente confiável e por tomar como base ondas planas. Este último motivo eleva o custo computacional, contudo elimina problemas com erros de superposição de base ao se calcular energias de formação.

3 *Resultados e Discussões*

3.1 Cristal de InN

O nitreto de índio (InN) possui estrutura cristalina hexagonal, constituída de átomos de índio e nitrogênio distribuídos ao longo de uma rede hexagonal na fase wurtzita.

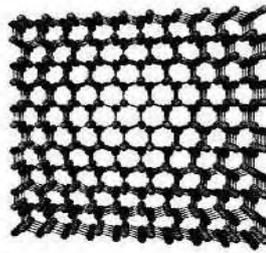


Figura 3.1: Estrutura cristalina do nitreto de índio na forma hexagonal wurtzita.

Essa rede pode ser interpretada como um arranjo periódico de pontos determinados pelo operador *Translação da rede*, dado por

$$\hat{R} = l\vec{a} + m\vec{b} + n\vec{c} \quad (3.1)$$

onde l, m e n são números inteiros e \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} são denominados *vetores da rede*. Os módulos desses vetores \mathbf{a} , \mathbf{b} e \mathbf{c} são conhecidos como *parâmetros de rede*. Como descrever uma rede de estrutura cristalina pode ser visto no Apêndice A.

A estrutura wurtzita pode ser vista como a interpenetração de duas redes hexagonais compactas, onde os vetores de translação primitivos da rede espacial hexagonal e os componentes do operador translação \hat{R} são:

$$\vec{a} = -\left(\frac{\sqrt{3}a}{2}\right)\hat{x} + \left(\frac{a}{2}\right)\hat{y} \quad (3.2)$$

$$\vec{b} = -\left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\right)\hat{x} + \left(\frac{2\pi}{a}\right)\hat{y} \quad (3.3)$$

$$\vec{c} = \left(\frac{2\pi}{a}\right)\hat{z} \quad (3.4)$$

Assim, os vetores que compõe o operador translação \hat{G} no espaço recíproco são:

$$\vec{A} = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\right)\hat{x} + \left(\frac{2\pi}{a}\right)\hat{y} \quad (3.5)$$

$$\vec{B} = -\left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\right)\hat{x} + \left(\frac{2\pi}{a}\right)\hat{y} \quad (3.6)$$

$$\vec{C} = -\left(\frac{2\pi}{a}\right)\hat{z} \quad (3.7)$$

A célula unitária do InN wurtzita contém 4 átomos (2 In e 2 N) na base. As coordenadas atômicas não relaxadas são $N_1 = (0,000; 0,000; 0,000)a$, $In_2 = (0,000; 0,000; 0,610)a$, $N_3 = (0,289; 0,500; 0,801)a$ e $In_4 = (0,289; 0,500; 1,402)a$, como podem ser vistas na figura 3.2.

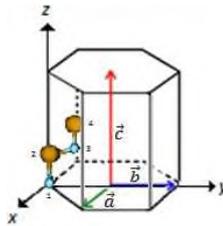


Figura 3.2: Célula unitária do InN wurtzita com 4 átomos na base.

A rede recíproca é semelhante a rede espacial, porém com uma rotação nos eixos x e y. A figura 3.3 representa os pontos simétricos da primeira zona de Brillouin da rede hexagonal wurtzita.

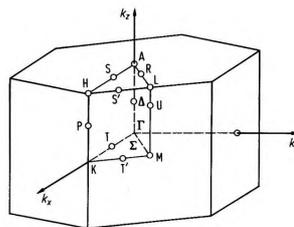


Figura 3.3: Primeira zona de Brillouin da rede hexagonal wurtzita.

3.2 O *Bulk* de nitreto de índio

O estudo se inicia com a análise das propriedades eletrônicas e estruturais do *bulk* de InN na fase wurtzita, com uma célula unitária de 4 átomos na base.

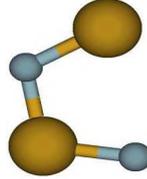


Figura 3.4: Célula unitária do *bulk* de InN wurtzita com 4 átomos na base. Os átomos dourados são os índios e os prateados são os nitrogênios

Nossos cálculos foram realizados com base na teoria funcional da densidade e utilizaram aproximações de gradiente generalizado (GGA) e densidade local (LDA) para o funcional de troca e correlação. Com a relaxação da estrutura, utilizando energia de corte de 225 eV, foi obtido o mínimo de energia, figura 3.5, e valores de a e c , que podem ser vistos na tabela 3.1, bem próximos aos valores experimentais encontrados na literatura [24].

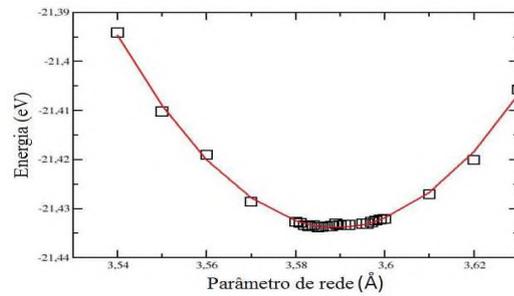


Figura 3.5: Representação da convergência da supercélula de InN com 4 átomos. Relacionando a Energia total (eV) e parâmetro de rede Å.

c (Å)	a (Å)	c/a	Referência
5,79	3,58	1,617	Presente trabalho-GGA
5,69	3,52	1,616	Presente trabalho-LDA
5,69	3,53	1,611	Juza and Hahn [15]
5,71	3,54	1,613	MacChesney et al. [25]
5,69	3,53	1,613	Sheleg and Sevastenko [26]
5,70	3,53	1,612	Paszkowicz et al. [27]
5,76	3,54	1,612	Tansley and Foley [28]

Tabela 3.1: Parâmetros de rede da fase *bulk* do InN wurtzita, utilizando aproximações GGA e LDA, comparando com os valores encontrados na literatura.

Analisando as propriedades eletrônicas desse sistema, foi verificado através da estrutura de bandas, figura 3.6, que este material possui *gap* direto no ponto Γ , com valor de energia ~ 0 eV, valor menor que o *gap* experimental 0,7 eV. Essa diferença pode ter ocorrido devido ao cálculo ser realizado com base na Teoria Funcional da Densidade.

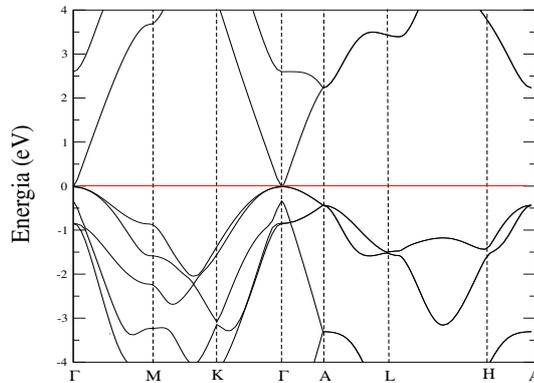


Figura 3.6: Estrutura de bandas da célula unitária de InN na fase wurtzita com 4 átomos na base

Obtidas as propriedades estruturais e eletrônicas, foi montado um *bulk* com 72 átomos (36 de In e 36 de N), com base no parâmetro de rede encontrado. Uma célula unitária aumentada $3 \times 3 \times 2$, representado na figura 3.7. A análise desta estrutura é a base para que possamos dar início no estudo de defeitos pontuais afim de obter as energias de formação e tentar obter um melhor resultado para o *gap*.

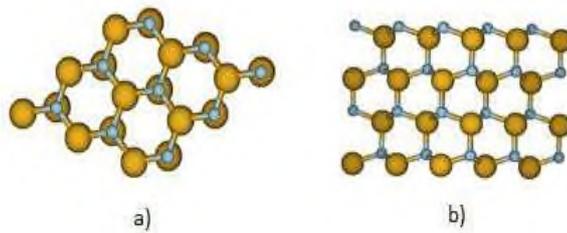


Figura 3.7: *Bulk* de InN wurtzita com 72 átomos a) visão superior e b) visão lateral.

Após a estrutura relaxada, analisando a estrutura de bandas, figura 3.8, agora apenas na direção K- Γ -A, que é a região do *gap*, vimos que este permaneceu aproximadamente 0 eV. Fazendo uma análise da densidade de estados, o *bulk* intrínseco apresenta uma maior quantidade de portadores na banda de valência. O nível de *fermi* se encontra na banda de valência, favorecendo assim a presença de buracos, e este é um material tipo p.

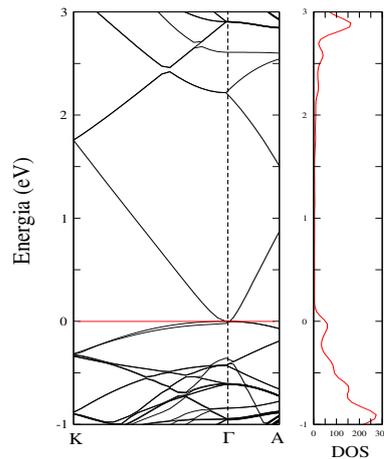


Figura 3.8: Estrutura de bandas do *bulk* de InN na fase wurtzita com 72 átomos e densidade total de estados orbitais - DOS (*density of states*) .

3.2.1 Defeitos de vacância

O estudo dos defeitos se faz de extrema importância, pois os cristais reais encontrados na natureza não são intrínsecos e possuem defeitos de diferentes tipos [29,30]. Isso ocorre porque os defeitos podem reduzir a energia livre da estrutura e a natureza espontaneamente favorece a presença deles.

Um defeito na estrutura cristalina pode ser interpretado como uma imperfeição, um erro no arranjo periódico regular dos átomos em um cristal, ou simplesmente a quebra de sua regularidade. Neste presente trabalho, foram estudados os defeitos puntiformes, que é a quebra da regularidade em um ponto da rede cristalina. Os primeiros defeitos estudados foram as vacâncias. Elas ocorrem quando posições da rede que deveriam estar ocupadas por átomos, estão vazias, como na figura 3.9. A presença destas lacunas, ou buracos, altera a energia livre da rede.

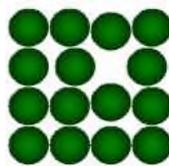


Figura 3.9: Defeito pontual de vacância.

Partindo do *bulk* intrínseco de InN com 72 átomos, foi criado um defeito pontual de vacância de In. Foi retirado um átomo de In do meio da estrutura, ficando uma lacuna, como pode ser visto na figura 3.10.a. Após a estrutura relaxada, não houve alterações estruturais, e a lacuna permaneceu em seu sitio inicial. Analisando a estrutura de bandas, o nível de *fermi*

se faz presente na banda de valência, sendo assim um material tipo p. Este defeito apresenta características bem próximas ao do *bulk* intrínseco.

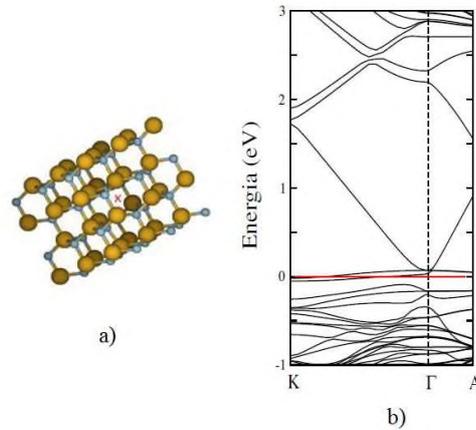


Figura 3.10: a) *Bulk* de InN wurtzita com uma vacância de In e b) estrutura de bandas do *bulk* de InN para o defeito de Vac_{In} .

Também foi estudada a vacância de nitrogênio. Analogamente ao anterior, foi retirado um átomo de N do meio da estrutura, que pode ser visto na figura 3.11.a, ficando uma lacuna. Após a relaxação, a lacuna permaneceu em seu sítio inicial, porém a falta do nitrogênio gerou uma perturbação que refletiu diretamente nos níveis de energia na estrutura de bandas. Houve uma notável mudança comparando com o *bulk* intrínseco. Para este defeito, temos um acúmulo eletrônico no sistema. Isto ocorre pois retiramos o N que é um átomo receptor, e os In (doadores) ficam com elétrons sem ter para quem doar. O nível de Fermi se encontra na banda de condução, sendo um material tipo n.

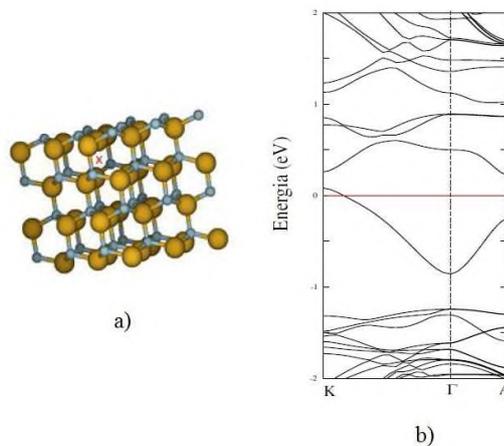


Figura 3.11: a) *Bulk* de InN wurtzita com uma vacância de N e b) estrutura de bandas do *bulk* de InN para o defeito de Vac_N .

3.2.2 Dopagem

Para a aplicação na tecnologia, semicondutores intrínsecos são pouco utilizados, entre outras razões, pelo motivo de que sua condutividade é pequena e depende muito da temperatura. Um bom semicondutor para aplicações tecnológicas, tem que dispor de uma certa quantidade de portadores de carga livres, ou seja, o número de elétrons tem que ser maior que o de buracos, ou vice-versa. Para alcançar tal efeito, utilizamos a técnica de dopagem, criando semicondutores extrínsecos. Isso ocorre quando adicionamos impurezas a estrutura, isto é, átomos diferentes que não pertencem a rede regular. Estas impurezas podem ocupar posições regulares da rede (impureza substitucional), ou ocupar uma posição intersticial da rede (impureza intersticial), como mostra a figura 3.12.

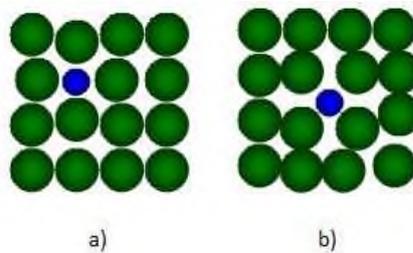


Figura 3.12: a) Impureza substitucional b) impureza intersticial.

3.2.3 Mg substitucional índio - Mg_{In}

No primeiro defeito foi retirado um átomo de In e adicionado um átomo de Mg substitucionalmente (35 In, 36 N , 1 Mg). Após o sistema relaxado, foi verificado que o Mg permaneceu em seu sítio inicial e que não houveram alterações estruturais.

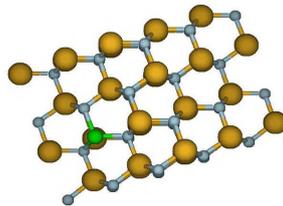


Figura 3.13: *Bulk* de InN com a impureza de Mg, criando um defeito de Mg_{In} .

Como o átomo de In contém 3 elétrons de valência e o Mg tem apenas 2, isto implica que fica faltando 1 elétron no sistema. Essa falta de elétrons, o que pode ser interpretado também

como acúmulo de buracos, ocorre quando temos um material tipo p. Isto foi comprovado analisando a estrutura de bandas figura 3.14, onde o nível de *fermi* está próximo a banda de valência. Analisando a DOS do sistema notamos nesta mesma região uma concentração efetiva de portadores, onde foram localizados também os níveis de energia da impureza de Mg, apresentando um pico para o orbital *s*.

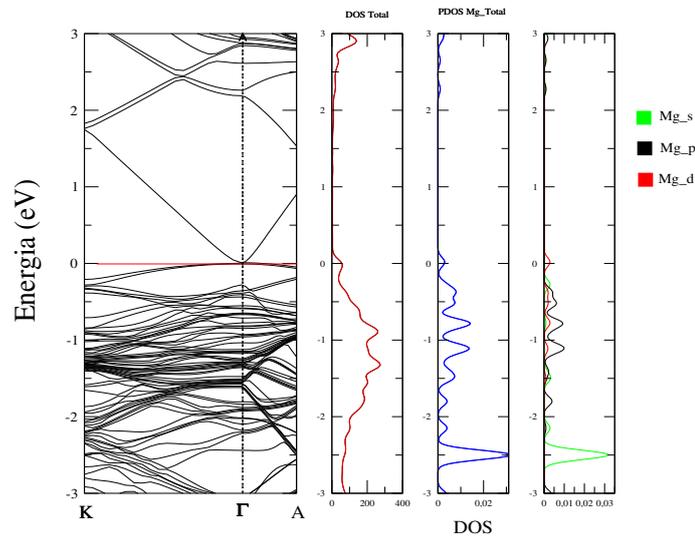


Figura 3.14: Estrutura de bandas do *bulk* de InN na fase wurtzita para o defeito pontual de Mg_{In} , densidade de estados total do *bulk*, densidade total e densidade de estados projetados nos orbitais *s*, *p* e *d* para a impureza de Mg.

3.2.4 Mg substitucional nitrogênio - Mg_N

Um segundo estudo foi feito sobre a dopagem de Mg no lugar de N, substitucionalmente. Com a relaxação da célula houve alterações estruturais. Foi criado um defeito complexo, figura 3.15, ou seja, o átomo de Mg se deslocou de seu sítio inicial para uma segunda posição de menor energia, criando assim uma vacância de N ficando com o Mg intersticial.

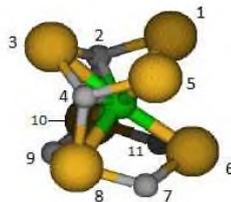


Figura 3.15: Imagem local do sítio com a impureza de Mg, para a estrutura de Mg_N otimizada.

Fazendo uma análise de suas posições finais, tabela 3.2, vemos que o Mg se aproxima dos nitrogênios vizinhos (receptores) e se distancia dos índios(doadores).

Átomo vizinho	Distância (Å)	Átomo vizinho	Distância (Å)
In_1	2,82	N_2	2,07
In_3	2,75	N_4	2,06
In_5	2,85	N_7	2,93
In_6	2,71	N_9	2,70
In_8	2,66	N_{11}	3,02
In_{10}	2,68	*	*

Tabela 3.2: Distância de ligação da impureza de Mg com os átomos de In e N vizinhos, para o defeito de Mg_N .

Neste defeito retiramos um receptor (N) e adicionamos um doador (Mg), assim ficando com um acúmulo de elétrons no sistema. Quando isso ocorre temos um material tipo n. Analisando a estrutura de bandas, figura 3.16, vemos que devido ao defeito complexo ocorre uma alteração notável nos níveis de energia. Isso também foi observado no defeito de Vac_N e pode ter acontecido porque ocorreu uma quebra de simetria. O Mg sai de seu sitio inicial e fica intersticial, ou seja, fora de sua posição da rede. O nível de *fermi* está na altura da banda de condução, o que indica que temos um acúmulo eletrônico no sistema e um material tipo n. Analisando a DOS, vemos que o nível de energia da impureza se encontra também na banda de condução, apresentando um nível exatamente em cima do nível de *fermi*. Como o nível de *fermi* está cruzando um nível de energia na banda de condução, este defeito apresenta ser um metal.

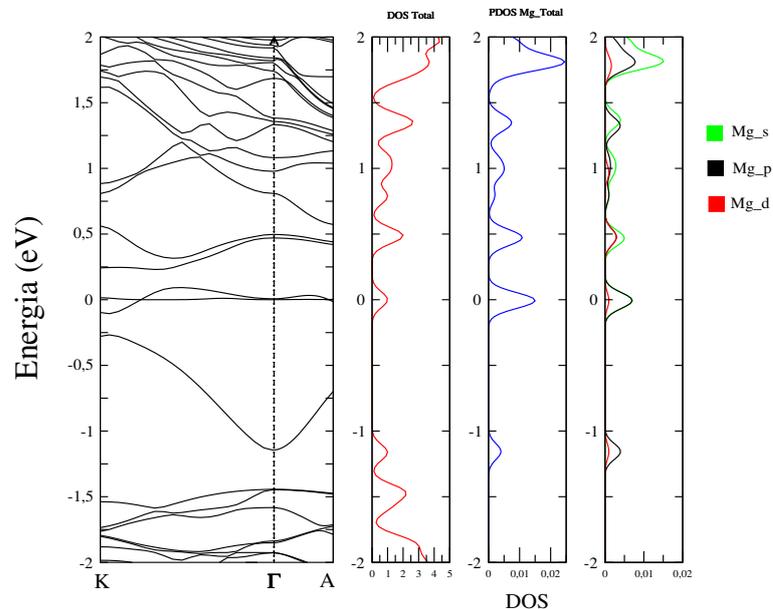


Figura 3.16: Estrutura de bandas do *bulk* de InN na fase wurtzita para o defeito pontual de Mg_N , densidade de estados total do *bulk*, densidade de estados total e projetada nos orbitais *s*, *p* e *d* para a impureza de Mg.

3.2.5 Mg intersticial - Mg_i

Partindo do *bulk* intrínseco, a ideia foi criar um defeito de Mg intersticial. Um átomo de magnésio foi adicionado em uma posição no meio do *bulk* de InN. Após a estrutura relaxada, o Mg se deslocou para uma posição de menor energia, como pode ser visto na figura 3.17.

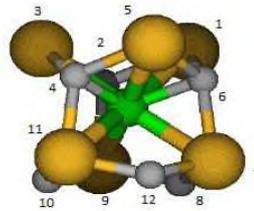


Figura 3.17: Imagem local do sítio com a impureza de Mg, para a estrutura de Mg_i otimizada.

Como no defeito anterior, o Mg foi atraído pelos nitrogênios vizinhos, os átomos receptores. A tabela 3.3 mostra as distâncias de ligação do Mg com os primeiros vizinhos. Fazendo a análise da estrutura de bandas, foi verificado que esta se manteve muito semelhante a do *bulk* puro. Como neste defeito apenas adicionamos o Mg, temos um acúmulo eletrônico. Como pode ser observado na figura 3.18, o Mg fornece elétrons ao sistema, mudando a posição do nível de *fermi*. Este se encontra na banda de condução, sendo assim este material tipo n.

Átomo vizinho	Distância (Å)	Átomo vizinho	Distância (Å)
In_1	2,78	N_2	2,09
In_3	2,79	N_4	2,09
In_5	2,78	N_6	2,11
In_7	2,70	N_8	2,87
In_9	2,71	N_{10}	2,87
In_{11}	2,70	N_{12}	2,84

Tabela 3.3: Distância de ligação da impureza de Mg com os átomos de In e N vizinhos, para o defeito de Mg intersticial.

O estudo de todos os defeitos para o *bulk* foram realizados utilizando as aproximações GGA e LDA. Os resultados obtidos com ambas as aproximações estão em conformidade, portanto para a continuação do estudo foi utilizado apenas a aproximação LDA, devido ao menor custo computacional.

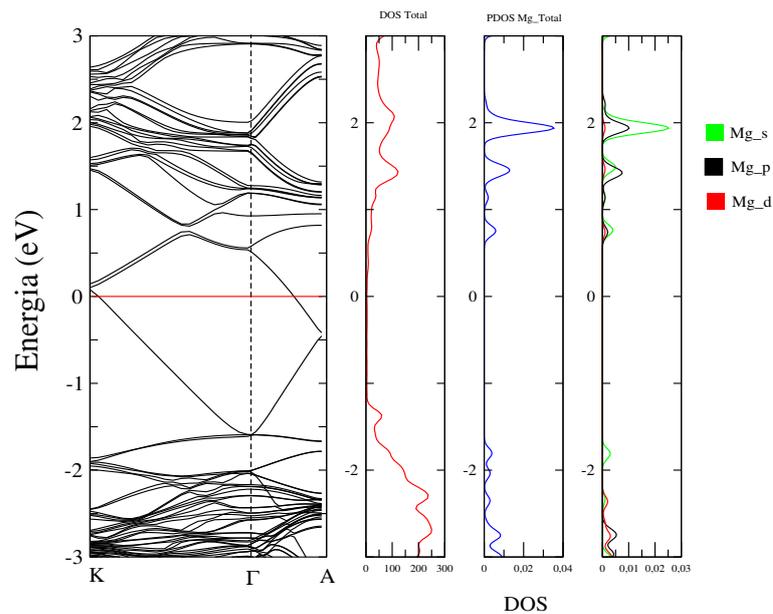


Figura 3.18: Estrutura de bandas do *bulk* de InN na fase wurtzita para o defeito pontual de magnésio intersticial, densidade de estados total do *bulk*, densidade de estados total e projetada nos orbitais *s*, *p* e *d* para a impureza de Mg.

3.3 A molécula de N_2 , o *bulk* de índio metálico e o *bulk* de magnésio metálico

Simulamos também estas estruturas pois nos fornecem o valor dos potenciais químicos, que são utilizados afim de determinar a energia de formação dos sistemas. Para a molécula de N_2 fixamos uma caixa cúbica de tamanho 0,9 nm e variamos a distância de ligação entre os átomos de nitrogênio, para encontrar o mínimo de energia do sistema. Otimizando a estrutura, encontramos o mínimo de energia quando $d = 0,12$ nm para a distância de ligação.



Figura 3.19: Molécula de N_2 , após a estrutura otimiza com $d = 0,12$ nm .

No cálculo do potencial químico do índio, foi montado um *bulk* de índio metálico, na forma tetragonal que é a sua forma mais estável, figura 3.20.b. Com a otimização da estrutura encontramos um mínimo de energia, e parâmetros de rede $a = 3.32$ Å e $c = 1.51$ Å.

Para o cálculo do potencial químico do magnésio, foi montado um *bulk* de magnésio metálico, na forma hexagonal wurtzita que apresenta mais estabilidade, figura 3.21.b. Após a relaxação da estrutura, foi obtido o mínimo de energia para os parâmetros de rede $a = 3.22$ Å e $c = 1.55$ Å.

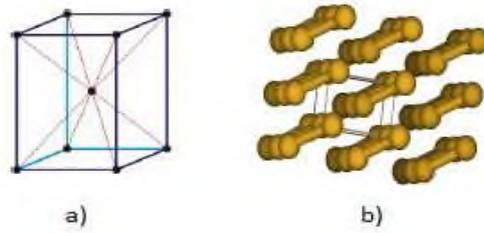


Figura 3.20: a) Estrutura tetragonal e b) *Bulk* de índio metálico após a estrutura otimizada.

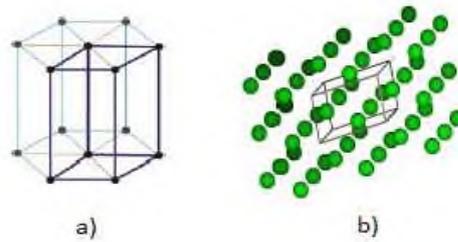


Figura 3.21: a) Estrutura hexagonal e b) *Bulk* de magnésio metálico após a estrutura relaxada.

Podemos então calcular o potencial químico do sistema que pode ser dado por:

$$\mu = \frac{E_T}{n_i}. \quad (3.8)$$

Onde E_T é a energia total do sistema e n_i o número de átomos. Os valores para os potenciais químicos de cada estrutura podem ser vistos na tabela 3.4

Estrutura	N_2	In^{Met}	Mg^{Met}
μ (eV)	-7,14	-2,57	-1,51

Tabela 3.4: Potenciais químicos para as estruturas de N_2 , In_{Met} e Mg_{Met} .

3.4 Nanofios de InN

Outro assunto da pesquisa são os nanofios de InN. Estes são estruturas em forma de fios, onde apresentam diâmetros da ordem de nanômetros. Os nanofios foram construídos na forma hexagonal wurtzita, a mesma do *bulk*. São compostos por átomos de índio e nitrogênio e saturados nas bordas com átomos de hidrogênio. Eles foram construídos partindo de supercélulas aproximadas ao longo da direção [0001].

Analisando as estruturas de bandas, vemos que estas apresentam *gap* de energia $\neq 0$. Para o nanofio a) foi encontrado $E_{gap} = 3,45$ eV, e para b) e c) $E_{gap} = 1,45$ eV. A diferença dos *gap*'s entre a) e b) ocorre devido ao efeito de confinamento quântico. A E_{gap} de b) e c) são iguais

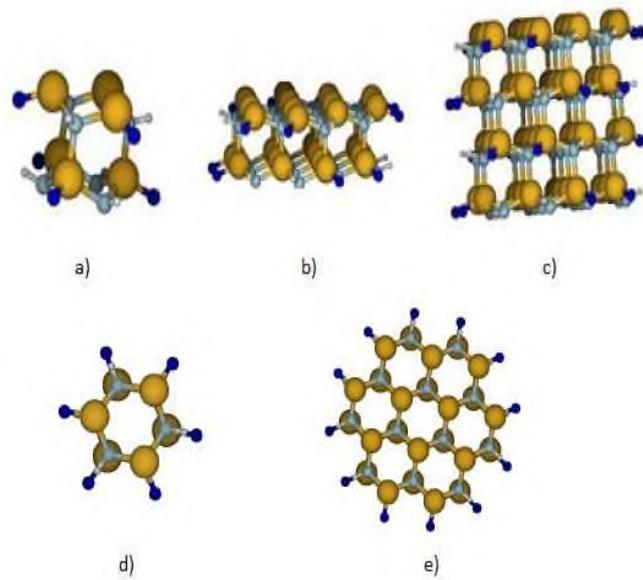


Figura 3.22: Nanofios de InN saturados com hidrogênio, a) 24 átomos, $d = 0,66$ nm, b) 72 átomos, $d = 1,41$ nm e c) 144 átomos, $d = 1,41$ nm. Os nanofios b) e c) apresentam o mesmo diâmetro, e), pois a estrutura foi aumentada apenas na direção de crescimento do fio.

porque a célula foi aumentada somente na direção de crescimento do nanofio, o que não altera o valor do *gap* e sim aumenta o número de níveis de energia presentes na estrutura de bandas como na figura 3.23.

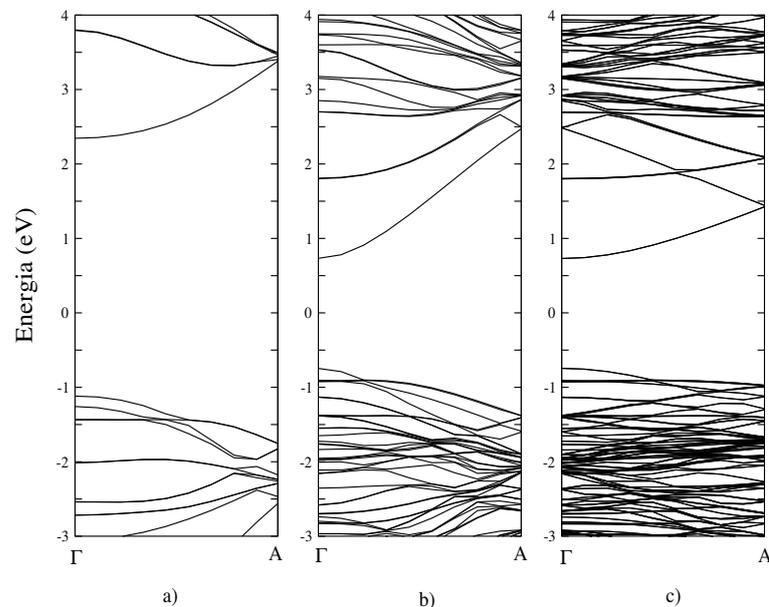


Figura 3.23: Estrutura de bandas para os nanofios de InN a) 24 átomos, $d = 0,66$ nm, b) 72 átomos, $d = 1,41$ nm e c) 144 átomos, $d = 1,41$ nm.

3.4.1 Defeitos de vacância

Os defeitos de vacância também foram analisados para os nanofios. Foram estudados os defeitos pontuais de Vac_{In} e Vac_N . Como no *bulk*, foram retirados átomos no meio da estrutura. Com a otimização das estruturas, as vacâncias permaneceram em seus sítios iniciais e não houve uma desorganização atômica. Analisando a estrutura de bandas, a vacância de índio apresenta ser um material tipo p, com o nível de *fermi* presente na banda de valência. A Vac_N apresenta maiores perturbações nos níveis de energia da banda, sendo um material tipo n.

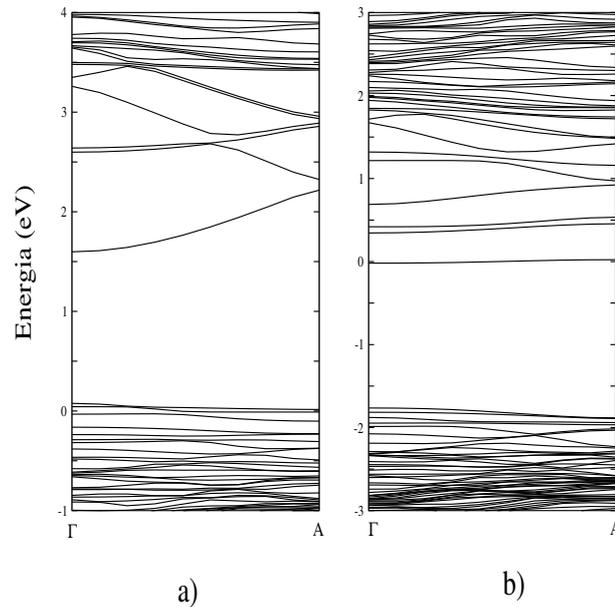


Figura 3.24: Estrutura de bandas para a) Vac_{In} e b) Vac_N .

3.4.2 Mg substitucional índio - Mg_{In}

No estudo de dopagem, os defeitos criados no *bulk* foram repetidos para os nanofios. Para o defeito de Mg_{In} , após a estrutura relaxada, a impureza de Mg permaneceu em seu sítio inicial e sem alterações estruturais.

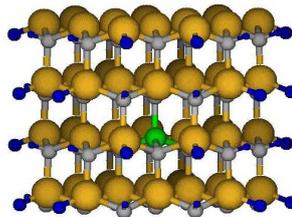


Figura 3.25: Nanofio de InN com um defeito pontual de Mg_{In} .

Para este defeito temos a presença de buracos no sistema e uma maior concentração de

portadores de carga na banda de valência, sendo um material tipo p. Analisando a densidade de estados para o defeito, temos uma maior concentração de níveis de energia presentes na banda de valência, onde também se encontra os níveis da impureza de Mg, com uma maior contribuição para as camadas atômicas *s* e *p*.

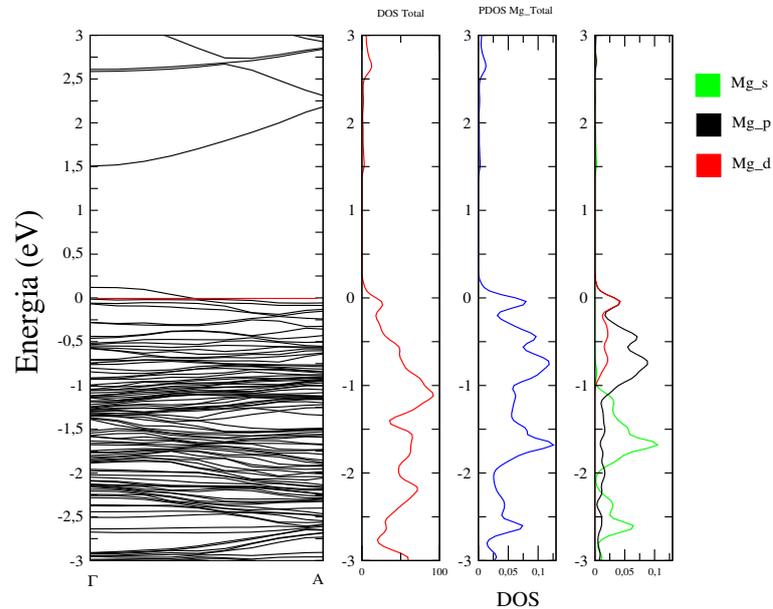


Figura 3.26: Estrutura de bandas do nanofio de InN na fase wurtzita para o defeito pontual de Mg_{In} , densidade de estados total do *bulk*, densidade total e densidade de estados projetados nos orbitais *s*, *p* e *d* para a impureza de Mg.

3.4.3 Mg substitucional nitrogênio - Mg_N

Também foi criado um defeito de Mg_N , retirando um átomo do meio do nanofio e adicionando um N substitucional. Com a otimização da estrutura, a impureza se deslocou de seu sítio inicial para uma posição de menor energia, criando uma vacância de nitrogênio, sendo este um defeito complexo.

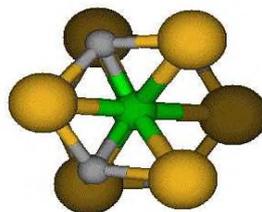


Figura 3.27: Imagem local do sítio da impureza de Mg após a otimização da estrutura.

Vemos que para este defeito a impureza cria um nível de energia próximo a banda de condução com $E_{gap}^{Mg} = 0,31$ eV, com uma maior contribuição dos estados *s* e *p*. O nível de Fermi está

deslocado para a banda de condução sendo assim um material tipo n. Este material apresenta características de um metal, pois existe um nível de energia cruzando o nível de *fermi*.

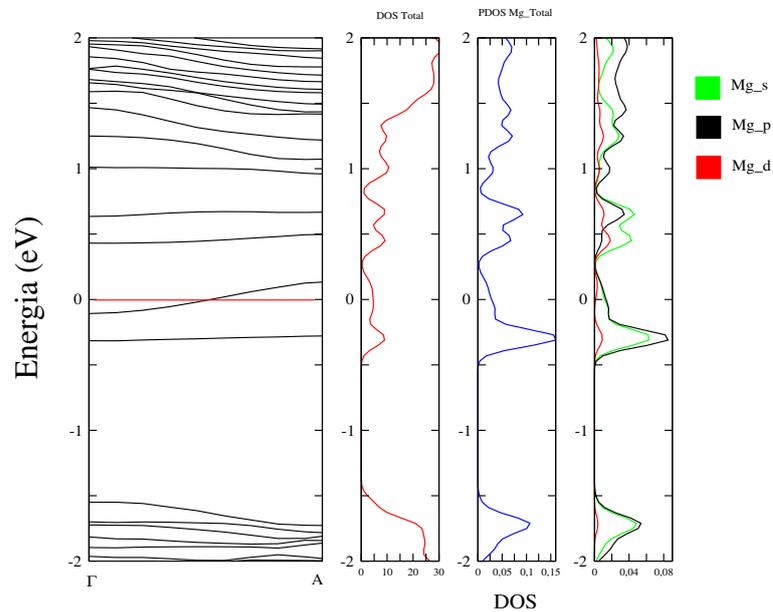


Figura 3.28: Estrutura de bandas do nanofio de InN para o defeito pontual de Mg_N , densidade de estados total do *bulk*, densidade total e densidade de estados projetados nos orbitais *s*, *p* e *d* para a impureza de Mg.

3.4.4 Mg intersticial - Mg_i

O último defeito foi Mg_i , construído tomando um nanofio intrínseco e adicionando uma impureza de magnésio no meio do nanofio. Com a otimização da estrutura, a impureza saiu da posição inicial e foi para uma de menor energia, mais próximo dos nitrogênios vizinhos. Esta afinidade eletrônica com os nitrogênios é um efeito que também ocorreu para o *bulk*.

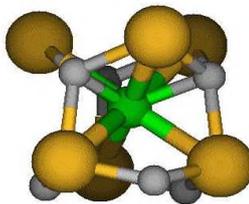


Figura 3.29: Imagem local do sítio da impureza de Mg para o defeito de Mg_i .

Este material apresenta uma estrutura de bandas muito semelhante a do nanofio puro, porém, como foi adicionado mais elétrons ao sistema, o nível de Fermi não se encontra no meio do gap como no nanofio intrínseco e sim na banda de condução, sendo um material tipo n. Os níveis da impureza se encontram também na banda de condução, tendo uma maior contribuição de energia nos orbitais atômicos *p*, e *d*.

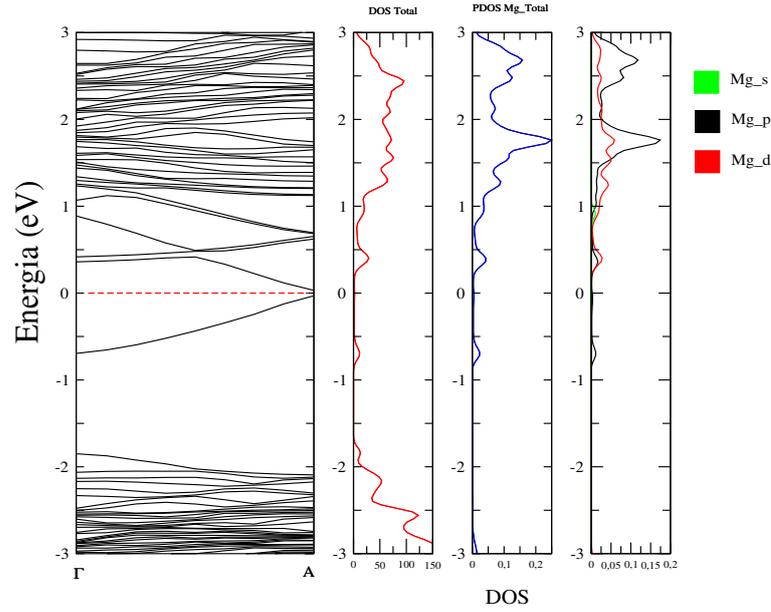


Figura 3.30: Estrutura de bandas do nanofio de InN para o defeito pontual de Mg_i , densidade de estados total do *bulk*, densidade total e densidade de estados projetados nos orbitais *s*, *p* e *d* para a impureza de Mg.

3.5 Cálculo das Energias de Formação

A energia de formação de um sistema pode ser dado por:

$$E_{form} = \frac{E_T}{2} - \sum_i n_i E_i^{atomo-isolado} \quad (3.9)$$

No cálculo das energias de formação dos defeitos, utilizamos as energias totais das super-células. A equação pode ser expressa como:

$$E_{form} = E_T^{defeito} - E_T^{bulk} - n_i \mu_i, \quad (3.10)$$

onde $E_T^{defeito}$ é a energia total do *bulk* de InN com o defeito pontual; E_T^{bulk} é a energia total do *bulk* intrínseco; n_i é o número de átomos retirados ou adicionados ao sistema; e μ_i os potenciais químicos atômicos. Os valores para as E_{form} podem ser vistos na tabela 3.5.

Porém, os potenciais químicos atômicos μ_{In} e μ_N variam de acordo com o meio de onde é retirado o átomo. Podemos então dizer que o cristal de InN se forma devido a diferença entre os potenciais químicos de cada átomo no cristal de InN (μ_{In}^{InN} e μ_N^{InN}), do átomo de In no cristal de In metálico (μ_{In}^{In}) e do nitrogênio na molécula de N_2 (μ_N). Logo, as condições para a formação do cristal de InN são:

Defeito	E_{form} -Bulk (eV)	E_{form} -Nanofio (eV)
Vacância In	6,43	7,63
Vacância N	2,22	3,52
$Mg \rightarrow In$	4,40	0,63
$Mg \rightarrow N$	6,70	5,18
Mg_i	1,57	1,31

Tabela 3.5: Energias de formação dos defeitos estudados nas estruturas *bulk* e nanofio.

$$\mu_{In}^{InN} < \mu_{In}^{In-Metal} \quad (3.11)$$

$$\mu_N^{InN} < \mu_N^{N_2} \quad (3.12)$$

Podemos então escrever a energia de formação do composto de InN a partir dos potenciais químicos,

$$E_{form} = \mu_{In}^{InN} - \mu_{In}^{In-Metal} + \mu_N^{InN} - \mu_N^{N_2}. \quad (3.13)$$

Esta energia de formação é limitada por duas condições definidas pela natureza química dos elementos (In e N) combinados. Estes extremos podem ser explícitos da seguinte forma:

$$E_{form}^{InN} + \mu_{In}^{In-Metal} = \mu_{In}^{InN} + \mu_N^{InN} - \mu_N^{N_2}. \quad (3.14)$$

$$E_{form}^{InN} + \mu_N^{N_2} = \mu_{In}^{InN} - \mu_{In}^{In-Metal} + \mu_N^{InN}. \quad (3.15)$$

Comparando estas equações com as desigualdades temos:

$$E_{form}^{InN} + \mu_{In}^{In-Metal} < \mu_{In}^{InN} + \mu_N^{N_2} - \mu_N^{N_2}. \quad (3.16)$$

$$E_{form}^{InN} + \mu_N^{N_2} < \mu_{In}^{InN} + \mu_{In}^{In-Metal} - \mu_{In}^{In-Metal}. \quad (3.17)$$

Logo, as estruturas se formam limitadas pelos intervalos:

$$E_{form}^{InN} + \mu_{In}^{In-Metal} < \mu_{In}^{InN} < +\mu_{In}^{In-Metal}. \quad (3.18)$$

$$E_{form}^{InN} + \mu_N^{N_2} < \mu_N^{InN} < \mu_N^{N_2}. \quad (3.19)$$

Com base nesses intervalos podemos observar a variação dos potenciais químicos atômicos, levando em consideração as condições extremas de excesso de In e excesso de N.

- Rico em índio:

$$\mu_{In}^{InN} \rightarrow \mu_{In}^{In-Metal} \quad (3.20)$$

$$\mu_N^{InN} \rightarrow E_{form}^{InN} + \mu_N^{N_2} \quad (3.21)$$

- Rico em nitrogênio:

$$\mu_{In}^{InN} \rightarrow E_{form}^{InN} + \mu_{In}^{In-Metal} \quad (3.22)$$

$$\mu_N^{InN} \rightarrow \mu_N^{N_2} \quad (3.23)$$

Realizando o cálculo de extremos para o *bulk* de InN, encontramos as energias de formação para os defeitos. Os defeitos de Vac_{In} rico em In, com $E_{form} = 1,28$ eV, e Mg_i com $E_{form} = 1,57$ eV, apresentaram as menores energias de formação dentre todos, sendo os defeitos mais fáceis de serem criados.

E_{form} -Bulk	Rico em In (eV)	Rico em N (eV)	Tipo
Vacância In	6,43	5,45	p
Vacância N	1,28	2,26	n
$Mg \rightarrow In$	4,41	3,43	p
$Mg \rightarrow N$	5,72	6,71	n
Mg_i	1,57	1,57	n

Tabela 3.6: Energias de formação dos defeitos da estrutura *bulk* para o caso de extremos, rico em índio e rico em nitrogênio.

O que apresenta a maior energia de formação é o de Mg_N rico em nitrogênio, com $E_{form} = 6,71$ eV, sendo seu a mais difícil. O nível de energia do defeito de Mg_i permanece constante pois leva em conta apenas o potencial químico do magnésio.

Para os nanofios, os defeitos que apresentam maior estabilidade e menores energias de formação, foram Mg_{In} , num intervalo de energia entre $-0,32$ a $0,68$ eV, e Mg_i com $E_{form} = 1,31$

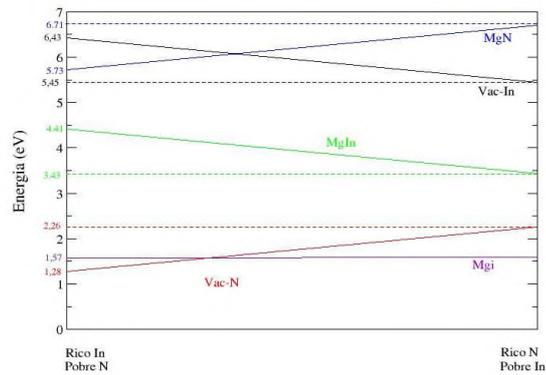


Figura 3.31: Intervalos das energias de formação dos defeitos para o *bulk*, no caso de extremos, rico em índio e rico em nitrogênio.

eV. O que apresenta maior energia de formação é a Vac_{In} , no intervalo de 7,05 a 8,03 eV.

E_{form} -Nanofio	Rico em In (eV)	Rico em N (eV)	Tipo
Vacância In	8,03	7,05	p
Vacância N	2,54	3,52	n
$Mg \rightarrow In$	0,65	-0,32	p
$Mg \rightarrow N$	4,21	5,18	n
Mg_i	1,31	1,31	n

Tabela 3.7: Energias de formação dos defeitos nos nanofios para o caso de extremos, rico em índio e rico em nitrogênio.

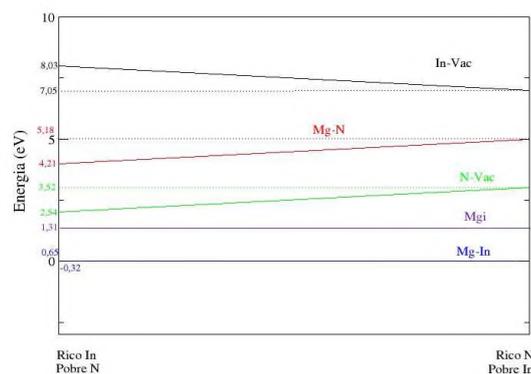


Figura 3.32: Intervalos das energias de formação dos defeitos nos nanofios para o caso de extremos, rico em índio e rico em nitrogênio.

4 Conclusão

Em nosso trabalho realizamos cálculos de primeiros princípios com base na Teoria do Funcional da Densidade afim de determinar as propriedades estruturais e eletrônicas, como parâmetros de rede e *gaps*, de nanoestruturas de InN. O objetivo final era obter as energias de formação de diferentes defeitos pontuais em InN, nas estruturas de *bulk* e nanofios, na fase hexagonal wurtzita.

No cálculo dos parâmetros de rede foi estudada uma estrutura base de InN e foram obtidos valores de a e c coerentes com valores encontrados na literatura. Analisando o *bulk* intrínseco de InN, este apresenta ser um material tipo p, com o nível de *fermi* deslocado do meio do *gap* para próximo da banda de valência. No cálculo do *gap*, foi obtido $E_{gap} \cong 0$ eV, valor menor que o experimental 0,7 eV, diferença que pode ter ocorrido devido os nossos cálculos serem baseados na DFT. No estudo dos defeitos, os que apresentam menores energias de formação são a Vac_N para o extremo de rico em In, e Mg_i . Ambos apresentam ser metais, com o nível de *fermi* cruzando níveis na banda de condução, sendo assim, materias tipo n. Estes defeitos tem uma maior chance de ocorrência.

Com o estudo dos nanofios foi possível ter uma melhor descrição para o *gap*. Foram estudados nanofios com diferentes diâmetros, e assim foi possível observar o efeito de confinamento quântico, onde ocorreu um aumento no *gap* de acordo que diminuíamos o diâmetro dos fios. Para um nanofio menor, com $d = 0,66$ nm foi obtido um valor $E_{gap} = 3,45$ eV e aumentando esta estrutura para um nanofio com $d = 1,41$ nm, obtivemos $E_{gap} = 1,45$ eV. Se continuássemos aumentando a estrutura, esta tenderia para o *bulk*, com $E_{gap} = 0,7$ eV.

No estudo de defeitos em nanofios, as estruturas que apresentaram menores energias de formação foram Mg_{In} e Mg_i . O defeito de Mg_{In} apresentou ser um semiconductor tipo p, com a presença de buracos na banda de valência. Neste defeito ocorreu uma pequena variação no valor da E_{form} , para os diferentes casos de rico em In e rico em N. O defeito de Mg_i se manteve com uma baixa E_{form} assim como no *bulk*, apresentando ser um condutor, um material tipo n.

Referências Bibliográficas

- [1] Hieu Pham Trung Nguyen, Yi-Lu Chang, Ishiang Shih, and Zetian Mi; **IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics**, Vol. 17, No. 4 (2011).
- [2] S.J. Pearton, F. Ren, **Adv. Mater.** 12 (2000) 1571.
- [3] A.F.M. Anwar, S. Wu, R.T. Webster, **IEEE Trans. Electron Devices** 48 (2001) 567.
- [4] B.J. Neudecker, R.A. Zuhr, **Electrochem. Soc. Proc.** 99â24 (2000) 295.
- [5] S. Nakamura, N. Iwasa, M. Senoh, **Appl. Phys. Lett.** 64 (1994) 1687.
- [6] S. Nakamura, J.H. Edgar, S. Strite, I. Akasaki, H. Amano, C. Wetzel **Publ. INSPEC, London**, 1999, p. 533.
- [7] O.Ambacher; **Appl. Phys.** 31, 2653 (1998).
- [8] A.G.Bhuiyan; A.Hashimoto; A.Yamamoto; **J. Appl. Phys.** 94, 2779 (2003).
- [9] B.E. Foutz, S.K. Oâleary, M.S. Shur, L.F. Eastman, **J. Appl. Phys.** 85 (1999) 7727.
- [10] K.S.A. Butcher; T.L. Tansley; Superlattices and Microstructures **38** (2005) 1-37
- [11] T. M. Schmidt; R. H. Miwa; P. Venezuela; A. Fazzio; **Phys. Rev. B** 72, 193404 (2005).
- [12] T. M. Schmidt; **Appl. Phys. Lett.** 89, 123117 (2006).
- [13] D. C. Look; H. Lu; W.J. Schaff; J. Jasinski; Z. L. Weber; **Appl. Phys. Lett.** 80,258 (2002).
- [14] T. L. Tansley e R. J. Egan; **Phys. Rev. B** 45, 10942 (1992).
- [15] R. Juza, H. Hahn, Z. **Anorg. Allg. Chem.** 239, 282 (1938).
- [16] H.J. Hovel; J.J. Cuomo; **Appl. Phys. Lett.** 20 (1972) 71.
- [17] I. Gorczyca; J. Plesiewicz; L Dmowski; T. Suski; N. E. Christensen; A. Svane; C. S. Gallinat; G. Koblmüller; J. S. Speck; **J. Appl. Phys.** 104, 013704 (2008).
- [18] C. G. Van de Walle; J. Neugebauer; **Appl. Phys.** 95, 3851 (2004).
- [19] P. Hohenberg and W. Kohn, **Phys. Rev.** 136 (3B), 864 (1964).
- [20] M. Schlüter and L. J. Sham, **Phys today**, February 1982 p. 36.
- [21] W. Kohn and L. J. Sham, **Phys. Rev.** 140 (4A), 1133 (1965).
- [22] M. Born and J. R. Oppenheimer. **Adv. Phys.** 84, 457 1927

- [23] Sergio M. Rezende. A Física de Materiais e Dispositivos Semicondutores. [S.l.]: **Ed. Universidade Federal de Pernambuco**, 1996.
- [24] K.S.A. Butcher, **Advanced Material in Electronics, Research Signpost**, 2004, p. 1.
- [25] J.B. MacChesney, P.M. Bridenbaugh, P.B. OConnor, **Mater. Res. Bull.** 5 (1970) 783.
- [26] A.U. Sheleg, V.A. Savastenko, **Neorg. Mater.** 14 (1978) 1289.
- [27] W. Paszkowicz, R. Cerny, S. Krukowski, **Powder Diffr.** 18 (2003) 114.
- [28] T.L. Tansley, C.P. Foley, **J. Appl. Phys.** 59 (1986) 3241.
- [29] H. Alexander, F. R. N. Nabarro **Elsevier, Amsterdam**, Vol. 7, p. 115. (1986)
- [30] T.M. Schmidt, J.F. Justo e A. Fazzio, **Appl.Phys.Lett.** Vol.78, No. 7 p.907. (2000)

5 *Apêndice I*

5.1 Rede Cristalina

Na descrição de uma estrutura cristalina, devemos saber de antemão qual é o tipo de rede, a base e os vetores da rede (eixos cristalinos). De acordo com o tipo da rede os vetores são escolhidos convenientemente. A base é um conjunto de um ou mais átomos que ligados a cada ponto da rede, configurando uma repetição idêntica de ponto para ponto. A posição de cada átomo que compõe a base é dada por:

$$\vec{r}_m = x_m\vec{a} + y_m\vec{b} + z_m\vec{c} \quad (5.1)$$

sendo

$$0 \leq x_m, y_m, z_m \leq 1 \quad (5.2)$$

com m variando de $i = 1, 2, 3, \dots, n$, sendo n o n -ésimo átomo da base.

Na investigação da estrutura de cristais, partimos da observação de figuras de difração, que são produzidas pela interação de radiações com os átomos. Assim, os comprimentos de onda devem ser da ordem de grandeza das distâncias inter-atômicas. O cientista W. L. Bragg apresentou uma explicação para a difração de raios x em um cristal. Ele dizia que a interferência construtiva da radiação proveniente de planos sucessivos ocorre quando a diferença de caminho para os raios refletidos pelos planos adjacentes ($2dsen\theta$), for um número inteiro n de comprimentos de onda λ :

$$2dsen\theta = n\lambda \quad (5.3)$$

sendo d a distância entre dois planos atômicos paralelos e θ o ângulo formado entre o plano e o feixe incidente, figura 5.1.

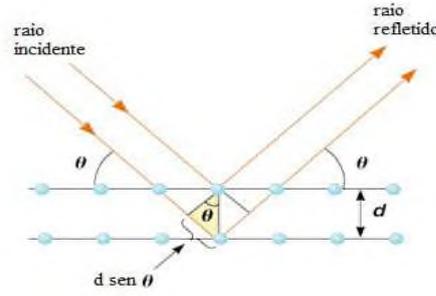


Figura 5.1: Efeito de difração

Como o cristal possui carácter periódico, as propriedades físicas de um sítio da rede podem ser periodicamente transladadas invariavelmente. Logo dada uma função $f(\vec{r})$, de alguma propriedade física localizada, haverá então a periodicidade $f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \hat{T})$. Assim, qualquer função não variável sob a translação da rede pode ser desenvolvida numa série de Fourier do tipo:

$$f(\vec{r}) = \sum_G f_G e^{i\hat{G}\vec{r}} \quad (5.4)$$

sendo \hat{G} é um conjunto de vetores ou operadores de translação da rede recíproca no espaço de Fourier (espaço recíproco) e f_G (coeficiente de Fourier) determina a amplitude de espalhamento de um feixe de raios x. Assim temos:

$$\hat{G} = u\vec{A} + v\vec{B} + w\vec{C} \quad (5.5)$$

para u, v, w sendo números inteiros e para \vec{A}, \vec{B} e \vec{C} temos:

$$\vec{A} = 2\pi \frac{\vec{b}x\vec{c}}{\vec{a} \cdot \vec{b}x\vec{c}} \quad (5.6)$$

$$\vec{B} = 2\pi \frac{\vec{c}x\vec{a}}{\vec{a} \cdot \vec{b}x\vec{c}} \quad (5.7)$$

$$\vec{C} = 2\pi \frac{\vec{a}x\vec{b}}{\vec{a} \cdot \vec{b}x\vec{c}} \quad (5.8)$$

São estas as ferramentas matemáticas necessárias na investigação de uma rede cristalina.