



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE FÍSICA

Júlio César da Silva

**Defeitos Intrínsecos e Impurezas em Nanofios de
InN**

Uberlândia

2014

Júlio César da Silva

Defeitos Intrínsecos e Impurezas em Nanofios de InN

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Uberlândia como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Física.

Orientador:

Prof^o Dr. Tomé Mauro Schmidt

Uberlândia

2014



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA



JÚLIO CESAR DA SILVA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física, do Instituto de Física, da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Uberlândia, 19 de dezembro de 2014.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. José Maria Villas-Bôas
Universidade Federal de Uberlândia- UFU

Prof. Dr. Jeversson Teodoro Arantes Junior
Universidade Federal do ABC – UFABC

Prof. Dr. Tomé Mauro Schmidt
Universidade Federal de Uberlândia - UFU

*Dedico este trabalho
a Minha Família.*

Agradecimentos

Agradecimentos

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

Aos professores do INFIS, que compartilharam seu conhecimento, e foram muito importantes na conquista desta vitória.

Aos técnicos administrativos do INFIS, desde sempre tão prestativos.

A todos do laboratório de Estrutura Eletrônica pelo companheirismo durante todo esse tempo.

A todos aqueles que conheci na UFU durante esse período, foi um enorme prazer conhecer e conviver com todos vocês.

A CAPES pelo apoio financeiro.

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

“Desgraçado do homem que se abandona”

Estas seis palavras acima indicam que por pior que seja a situação, nunca o homem deve considerá-la perda.

Ass: O Condicionado

Resumo

Nitreto semicondutores do grupo III possuem um enorme potencial para aplicações em fotodetektos e eficientes células solares. Com a recente descoberta do *gap* de energia do InN, de aproximadamente 0.7 eV, este pode vir a ser um semicondutor de nitreto importante para a indústria. Mais do que isso, nanoestruturas utilizando InN podem ser construídas com diferentes *gaps* de energia quando combinado com outros elementos ou com a criação de defeitos, o que é desejado para diferentes aplicações tecnológicas. Entretanto, a dopagem em InN é uma tarefa difícil, principalmente em sistemas tipo-p. Neste trabalho nós investigamos defeitos intrínsecos como vacâncias de In e de N, assim como defeitos extrínsecos utilizando impurezas de Mg. O Mg é um bom dopante para InN, pois permite definir os materiais tipo-p e tipo-n dependendo de como este defeito é inserido no sistema, já que a dopagem de Mg tem influência direta no nível de Fermi. Os nossos resultados para os defeitos de Mg substitucional In e Mg intersticial mostram o quão a presença destes defeitos podem ser energeticamente favoráveis na estrutura ao minimizar a energia de formação. Foi encontrado que vacâncias de N, Mg intersticial e Mg substitucional no sítio do N, no *bulk* e nanofio de InN são semicondutores tipo-n e vacância de In e Mg substitucional no sítio de In são semicondutores tipo-p. Os nanofios de InN apresentam um *gap* de energia maior que o *gap* do *bulk* de InN, o que ocorre devido ao confinamento quântico. Para os nanofios de InN, os defeitos com baixa energia de formação são Mg substitucional no sítio do In e Mg intersticial, que são tipo-p e tipo-n respectivamente. Resultado bem parecido com o encontrado para o *bulk*. Estes valores de energia de formação são um pouco menores no *bulk* que no nanofio de InN. No estudo dos defeitos de carga foi possível verificar que estruturas como vacância de In e Mg substitucional no sítio de In tendem a ganhar elétrons já que apresentam menores energias de formação para os casos 1- e 2-. Por outro lado, ocorre o inverso para os defeitos de vacância de N, Mg intersticial e Mg substitucional no sítio de N que tendem a perder elétrons, já que apresentam menores energias de formação para os casos 1+, 2+.

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

Abstract

Group III nitride semiconductors have a huge potential for applications in photodetectors and efficient solar cells. With the recent discovery of the InN band gap of about 0.7 eV, this might be a semiconductor nitride important for the industry. More than that, nanostructures using InN can be built with different gaps of energy when combined with other elements or the creation of defects, which is desired for different technological applications. However, the doping in InN is a difficult task, especially in p-type systems. This study investigates intrinsic defects such as In and N vacancies, as well as extrinsic defects using Mg impurities. Mg is a good dopant in InN, because it can be a p-type or n-type depending upon how the defect is incorporated in the system, since the Mg doping has a direct influence on the Fermi level. Our results for Mg defects substitutional at In site and interstitial show energetically favorable structures. It was found that N vacancy, Mg interstitial and Mg substitutional at N site in bulk and InN nanowire are n-type semiconductor; while In vacancy and Mg substitutional at In site are p-type semiconductors. InN nanowires have a band gap larger than the bulk band gap, which occurs due to quantum confinement effects. For InN nanowires, the lowest formation energies are found for Mg substitutional at In site, and Mg interstitial, which are p-type and n-type, respectively. This results are very similar to that found for the InN bulk. The formation energy values are somewhat smaller in bulk than in InN nanowire. We also study charged defects, where we observed that In vacancy and Mg substitutional at In site tend to gain electrons since they have lower formation energies for 1- and 2- charged defects. On the other hand, the opposite occurs for N vacancy, Mg interstitial and Mg substitutional at N site tend to lose electrons, since they have lower formation energies for 1+ and 2+ charged defects.

Lista de Figuras

1.1	Imagem de materiais em pequenas escalas. a) microscopia eletrônica de varredura, de nanofios de InN crescidos em substrato de Si, com uma alta concentração de dopagem de Mg e b) nanofio de InN crescidos por MBE [1].	12
1.2	Espectro para a estrutura de $In_{1-x}Ga_xN$, promissor semiconductor para aplicação em células solares, pois abrange praticamente todo espectro da luz do sol. Estudos feitos no Lab. Berkley.	13
1.3	Ilustração esquemática para nanofios de InN dopados com silício(Si), magnésio(Mg) e nanofios intrínsecos utilizados na construção de células solares[1]. . .	14
2.1	Ciclo de auto consistência para cálculos utilizando DFT.	24
2.2	Representação esquemática das bandas de energia para os metais, semicondutores e isolantes.	26
2.3	Esquema de estrutura de bandas para semicondutores. A figura a) representa um elétron quando recebe energia e é excitado para a banda de condução, e b) quando decai de um nível de maior energia na banda de condução para um de menor energia na banda de valência liberando fótons.	27
2.4	Cristal de silício e ligações covalentes no cristal de silício.	27
2.5	Ligações covalentes a) no material tipo n, e b) no material tipo p.	28
2.6	Esquema de estrutura de bandas para materiais a) tipo n, b) intrínsecos e c) tipo p. . .	29
2.7	a) Estação de captação da luz solar(California) e b) uma residência utilizando painéis solares.	30
2.8	Esquema de uma junção p-n para o material de InN. InN:Si é tipo-n i-InN é intrínseco e Si tipo-p. Os contatos são feitos com ouro, níquel e titânio.[1] . . .	30
2.9	Esquema de uma junção p-n para o material de silício.	31
3.1	Estrutura cristalina do nitreto de índio na forma hexagonal wurtzita.	33
3.2	Célula unitária do InN wurtzita com 4 átomos na base.	34

3.3	Primeira zona de Brillouin da rede hexagonal wurtzita.	35
3.4	a) Célula unitária do <i>bulk</i> -LDA de InN wurtzita com 4 átomos na base. Os átomos dourados são os nitrogênios e os verdes são os índios e b) célula unitária reproduzida ao longo de todas as direções.	35
3.5	Representação de uma estrutura hexagonal wurtzita e dos parâmetros de rede a e c otimizados.	36
3.6	Representação da convergência da estrutura base de InN com 4 átomos - LDA. Relacionando a Energia total (eV) e parâmetro de rede Å.	36
3.7	Estrutura de bandas da célula unitária de InN na fase wurtzita com 4 átomos na base	38
3.8	<i>Bulk</i> de InN wurtzita com 72 átomos a) visão superior e b) visão lateral.	38
3.9	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>)	39
3.10	Defeito pontual de vacância.	40
3.11	<i>Bulk</i> de InN wurtzita com uma vacância de In. O x representa o sítio do átomo de In retirado.	40
3.12	<i>Bulk</i> de InN wurtzita com uma vacância de N.	41
3.13	a) Impureza substitucional b) impureza intersticial.	41
3.14	<i>Bulk</i> de InN com a impureza de Mg, criando um defeito de Mg_{In}	42
3.15	Imagem local do sítio com a impureza de Mg, para a estrutura de Mg_N otimizada.	42
3.16	Imagem local do sítio com a impureza de Mg, para a estrutura de Mg_i otimizada.	44
3.17	Estruturas de bandas dos defeitos extrínsecos e dopagem de impurezas para o <i>bulk</i> de InN na fase wurtzita, vacância de In, vacância de N, Mg intersticial, Mg substitucional In e Mg intersticial + Vac. N, respectivamente.	45
3.18	Nanofios de InN saturados com hidrogênio, a) seção transversal do fio com 24 átomos, $d = 0,66$ nm, b) seção transversal do fio com 144 átomos, e diâmetro $d = 1,41$ nm, c) nanofio a. reproduzido ao longo da direção de crescimento, e d) nanofio b. reproduzido ao longo da direção de crescimento.	46
3.19	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.	47

3.20	Estrutura de bandas e densidade de estados para os nanofios de InN com 144 átomos e $d = 1,41$ nm.	47
3.21	Nanofio de InN com um defeito intrínseco de vacância de In e b) vacância de N.	48
3.22	Nanofio de InN com um defeito pontual de Mg_{In}	49
3.23	Imagem local do sítio da impureza de Mg após a otimização da estrutura.	49
3.24	Imagem local do sítio da impureza de Mg para o defeito de Mg_i	50
3.25	Estruturas de bandas dos defeitos extrínsecos e dopagem de impurezas para os nanofios de InN na fase wurtzita.	50
3.26	Intervalos das energias de formação dos defeitos para o caso de extremos, rico em índio e rico em nitrogênio, para o <i>bulk</i> e nanofio.	54
3.27	a) Estruturas de bandas para os defeitos de carga em vacâncias de índio e b) energias de formação.	55
3.28	a) Estruturas de bandas para os defeitos de carga em vacâncias de nitrogênio e b) energias de formação.	56
3.29	a) Estruturas de bandas para os defeitos de carga em defeitos de Mg_i e b) energias de formação.	57
3.30	a) Estruturas de bandas para os defeitos de carga em defeitos de Mg substitucional In e b) energias de formação.	58
3.31	a) Estruturas de bandas para os defeitos de carga em defeitos complexos de Mg intersticial + vacância de N e b) energias de formação.	58
3.32	a) Estruturas de bandas para os defeitos de carga em defeitos de vacância de In para nanofios de InN e b) energias de formação.	59
3.33	a) Estruturas de bandas para os defeitos de carga em defeitos de vacância de N para nanofios de InN e b) energias de formação.	60
3.34	a) Estruturas de bandas para os defeitos de carga em defeitos de Mg_i para nanofios de InN e b) energias de formação.	61
3.35	Estrutura de bandas para o defeito de Mg_i com carga neutra, densidade total de estados, densidade total de estados da impureza de Mg e densidade de estados projetados nos orbitais s,p e d	62

3.36	Estruturas de bandas para os defeitos de carga em Mg substitucional In e b) energias de formação.	62
3.37	Estrutura de bandas para o defeito de Mg substitucional In com carga neutra, densidade total de estados, densidade total de estados da impureza de Mg e densidade de estados projetados nos orbitais s,p e d	63
3.38	Estruturas de bandas para os defeitos de carga em Mg substitucional N e b) energias de formação.	64
3.39	Estrutura de bandas para o defeito complexo de Mg intersticial + vacância de N com carga neutra, densidade total de estados, densidade total de estados da impureza de Mg e densidade de estados projetados nos orbitais s,p e d	65
A.1	Redes cristalinas	69
A.2	Efeito de difração	71
B.1	Molécula de N_2 , após a estrutura otimiza com $d = 0,12$ nm	72
B.2	a) Estrutura tetragonal e b) <i>Bulk</i> de índio metálico após a estrutura otimizada.	72
B.3	a) Estrutura hexagonal e b) <i>Bulk</i> de magnésio metálico após a estrutura relaxada.	73

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 experimentais encontrados na literatura. . .	37
3.2	Distância de ligação da impureza de Mg com os átomos de In e N vizinhos, para o defeito de Mg_N	43
3.3	Distância de ligação da impureza de Mg com os átomos de In e N vizinhos, para o defeito de Mg intersticial.	44
3.4	Energias de formação dos defeitos estudados nas estruturas <i>bulk</i> e nanofio. . . .	51
3.5	Energias de formação dos defeitos da estrutura <i>bulk</i> para o caso de extremos, rico em índio e rico em nitrogênio.	53
3.6	Energias de formação dos defeitos nos nanofios para o caso de extremos, rico em índio e rico em nitrogênio.	53
3.7	Defeitos de carga tipo-p e tipo-n para a vacância de In.	59
3.8	Defeitos de carga tipo-p e tipo-n para a vacância de N.	60
3.9	Defeitos de carga tipo-p e tipo-n para Mg intersticial.	61
3.10	Defeitos de carga tipo-p e tipo-n para Mg substitucional In.	63
3.11	Defeitos de carga tipo-p e tipo-n para o defeito complexo de Mg intersticial + vacância de N.	64
B.1	Potenciais químicos para as estruturas de N_2 , In_{Met} e Mg_{Met}	73

Sumário

1	Introdução	12
2	Metodologia	16
2.1	Cálculos de Primeiros Princípios	16
2.2	A aproximação de Born-Oppenheimer	18
2.3	Teoria do Funcional da Densidade	19
2.3.1	Os Teoremas de Hohenberg e Kohn	19
2.3.2	As equações de Kohn e Shan	23
2.4	Aproximações para o funcional de <i>Exchange</i> , troca e correlação	25
2.5	Semicondutores	26
2.6	Células Solares	29
2.7	Código Computacional Vasp	31
3	Resultados e Discussões	33
3.1	Cristal de InN	33
3.2	O <i>Bulk</i> de InN	35
3.2.1	Defeitos intrínsecos no <i>bulk</i> de InN	39
3.2.2	Dopagem de impurezas de Mg no <i>Bulk</i> de InN	41
3.3	Nanofios de InN	45
3.3.1	Defeitos intrínsecos em nanofios de InN	48
3.3.2	Dopagem de impurezas de Mg em nanofios de InN	48
3.4	Cálculo das Energias de Formação para o <i>bulk</i> e nanofio	51

3.5	Defeitos de Carga	54
3.5.1	Defeitos intrínsecos com carga no <i>bulk</i>	54
3.5.2	Dopagem com carga no <i>bulk</i>	56
3.5.3	Defeitos intrínsecos com carga em nanofios	59
3.5.4	Dopagem com carga em nanofios	60
4	Conclusão	66
	Referências Bibliográficas	67
	Apêndice A – Rede Cristalina	69
	Apêndice B – Potenciais químicos	72

1 Introdução

Um dos ramos da ciência mais comentados atualmente, a nanotecnologia permite o estudo de objetos em escala atômica e molecular. Com o surgimento da mecânica quântica, por volta da década de 20, cresceram muito as possibilidades de estudo e compreensão do mundo microscópico da matéria e pouco depois permitindo estudar a nanoestrutura de vários materiais, como nanofios na figura 1.1. Usando técnicas e ferramentas desenvolvidas nos dias de hoje, é possível organizar átomos e moléculas, 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.

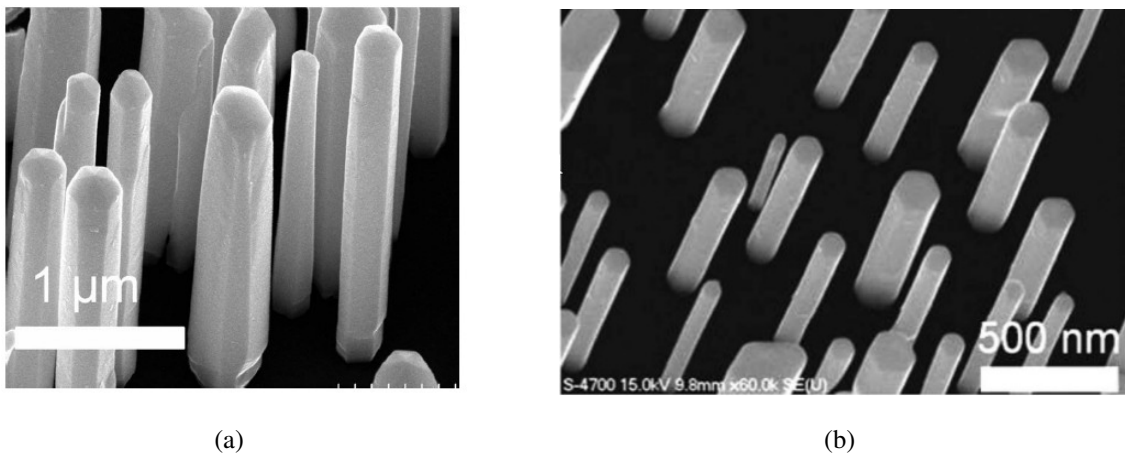


Figura 1.1: Imagem de materiais em pequenas escalas. a) microscopia eletrônica de varredura, de nanofios de InN crescidos em substrato de Si, com uma alta concentração de dopagem de Mg e b) nanofio de InN crescidos por MBE [1].

Através da nanotecnologia é possível 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. Com a evolução destes foi possível

miniaturizar aparelhos além de aumentar a eficiência, acompanhados de constantes melhoramentos.

Na última década vários estudos têm sido feitos em semicondutores III-V baseados em nitretos, onde materiais como nitreto de alumínio (AlN), nitreto de gálio (GaN), e nitreto de índio (InN)[2], têm se mostrado promissor em 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 abrangência de seus *gaps* de 0,9 a 6,2 eV. Quando combinados, figura 1.2, podem abranger desde a região do infravermelho até o ultravioleta (UV)[7,8], cobrindo todo o espectro visível.

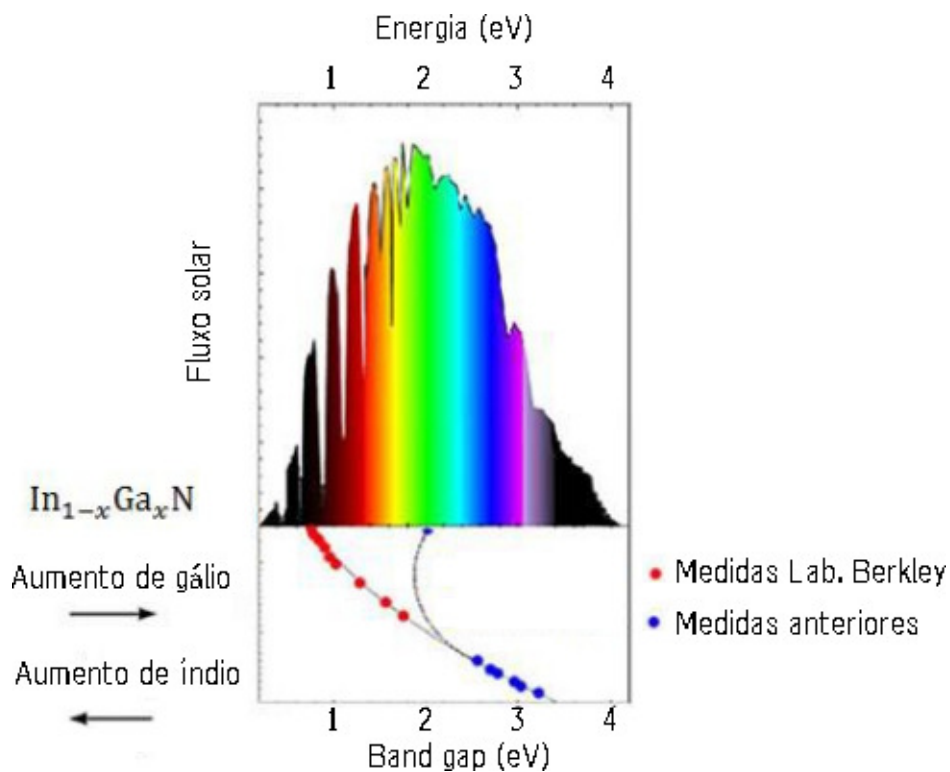


Figura 1.2: Espectro para a estrutura de $In_{1-x}Ga_xN$, promissor semiconductor para aplicação em células solares, pois abrange praticamente todo espectro da luz do sol. Estudos feitos no Lab. Berkley.

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-V 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 encontra-

dos. Talvez por isto, nas últimas décadas houve certa imprecisão em alguns resultados, como o *gap* por exemplo [10], gerando uma controvérsia entre os cientistas. Nos últimos anos com a melhoria nas técnicas de crescimento, melhores resultados foram obtidos, minimizando esta imprecisão.

O primeiro relato sobre a síntese de InN ocorreu em 1938 [11], onde amostras de InN wurtzita foram produzidas para estudos de difração de raios-X. Entre 1938 e 1992 houve pouca pesquisa em nitreto de índio. O primeiro relato de crescimento deste material ocorreu em 1972 por Hovel e Cuomo[12], que produziram filmes de InN, utilizando o método *sputtering* reativo de radio frequência(RF), e conseguiram um material com alta mobilidade de portadores de carga. Utilizando técnicas mais avançadas disponíveis, como MBE (*Molecular Beam Epitaxy*), hoje já é possível a construção de semicondutores baseados em InN com diferentes dopagens além do intrínseco, figura 1.3.

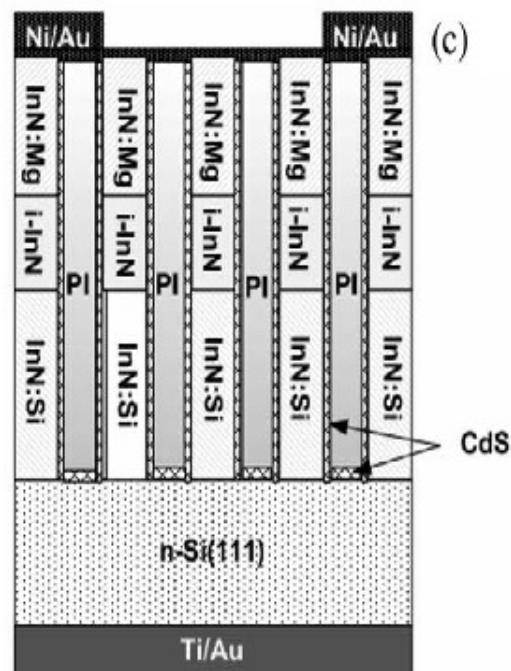


Figura 1.3: Ilustração esquemática para nanofios de InN dopados com silício(Si), magnésio(Mg) e nanofios intrínsecos utilizados na construção de células solares[1].

Este trabalho faz parte de um projeto de pesquisa mais geral [13,14], 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 [15], e possui carácter tipo-n quando intrínseco [16], similar ao GaN.

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 é o estudo das energias de formação 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 um *gap* aproximadamente nulo. Isso ocorreu para o *bulk*, pois a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) subestima o *gap*, com um erro na descrição dos estados desocupados, porém acertando para os estados ocupados do sistema. O objetivo do trabalho é estudar o que ocorre diferentes tipos de defeitos em InN. E esse problema foi possível de ser contornado com o estudo dos nanofios de InN onde foram reproduzidos os defeitos para estruturas com *gap* de energia.

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 para trabalhar um sistema dinâmico utilizamos o Hamiltoniano não relativístico independente do tempo:

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

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, como

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

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.

Para tratarmos o problema mais complexo, 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 termo é a energia cinética, onde $\hbar$ é a constante de Planck, m_e é a massa do elétron e ∇ é o 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 o elétron. 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 muito complexa, 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 [19] 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. 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. 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.

Para mostrar o teorema 1 vamos supor que temos um sistema sujeito a vários potenciais externos de tal maneira que pode-se definir um conjunto $\mathcal{v}$, formado pelos potenciais externos que satisfaçam o problema de autovalores:

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle, \quad (2.17)$$

onde para o estado fundamental podemos escrever:

$$\hat{H}|\psi_0\rangle = E_0|\psi_0\rangle. \quad (2.18)$$

Agora fazendo uma redução ao absurdo, vamos supor que dois potenciais diferentes $\hat{V}$ e $\hat{V}'$ $\in \mathcal{V}$ levem ao mesmo estado $|\psi\rangle$. É conhecido que potenciais que diferem por uma constante são equivalentes, assim, podemos então escrever para os estados fundamentais:

$$H|\psi\rangle = E_0|\psi\rangle \implies (\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V})|\psi\rangle = E_0|\psi\rangle, \quad (2.19)$$

$$H'|\psi'\rangle = E'_0|\psi'\rangle \implies (\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}')|\psi'\rangle = E'_0|\psi'\rangle. \quad (2.20)$$

Assumindo $|\psi\rangle = |\psi'\rangle$ e subtraindo uma equação na outra ficamos com:

$$(\hat{V} - \hat{V}')|\psi\rangle = (E_0 - E'_0)|\psi\rangle, \quad (2.21)$$

$$(\hat{V} - \hat{V}') = (E_0 - E'_0) = cte, \quad (2.22)$$

$$\hat{V} = \hat{V}' + cte. \quad (2.23)$$

Porém $\hat{V}$ e $\hat{V}'$ são equivalentes e concluímos que para cada estado $|\psi\rangle$ existe um potencial $\hat{V}$ distinto.

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, $\Psi[\rho]$, a energia total do sistema é dada por:

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle. \quad (2.24)$$

Que pode ser escrita como:

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle. \quad (2.25)$$

Como $F_{HK}[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle$ é um funcional universal, ou seja, o mesmo para qualquer sistema de N elétrons, temos:

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle. \quad (2.26)$$

Para o estado fundamental:

$$E[\rho_0] = F_{HK}[\rho_0] + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle. \quad (2.27)$$

Como ρ_0 determina ψ_0 e ρ determina Ψ , temos:

$$E[\psi_0] < E[\psi]. \quad (2.28)$$

Logo:

$$\langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{U} | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle < \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle, \quad (2.29)$$

$$F[\rho_0] + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle < F[\rho] + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle, \quad (2.30)$$

$$E[\rho_0] < E[\rho]. \quad (2.31)$$

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 ideia 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:

$$E[\rho(\vec{r})] = \hat{T}_e[\rho(\vec{r})] + \hat{V}_{e-e}[\rho(\vec{r})] + \hat{V}_{e-n}[\rho(\vec{r})], \quad (2.32)$$

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. O termo $T_e[\rho]$ fica em função da energia cinética do sistema de elétrons não interagente, $T_s[\rho]$, e da parcela da energia cinética devido a correlação eletrônica $T_c[\rho]$.

$$T_e[\rho] = T_s[\rho] + T_c[\rho]. \quad (2.33)$$

Podemos também reescrever o termo de $V_{e-e}[\rho]$ como:

$$V_{e-e}[\rho] = U_H[\rho] + U_x[\rho] + U_c[\rho]. \quad (2.34)$$

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:

$$U_H = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}'. \quad (2.35)$$

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

$$U_x = -\frac{e^2}{2} \int \int \frac{\varphi_j^*(\vec{r})\varphi_k^*(\vec{r}')\varphi_j(\vec{r}')\varphi_k(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}'. \quad (2.36)$$

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. Podemos então definir o termo de troca e correlação sendo:

$$E_{xc}[\rho] = T_c[\rho] + U_x[\rho] + U_c[\rho]. \quad (2.37)$$

Assim obtemos a energia total eletrônica que é dada por:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + U_H[\rho] + V_{e-n}[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (2.38)$$

$$E[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \int d^3\vec{r} \phi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \phi_i(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + E_{xc}[\rho]. \quad (2.39)$$

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 Generalizado (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.

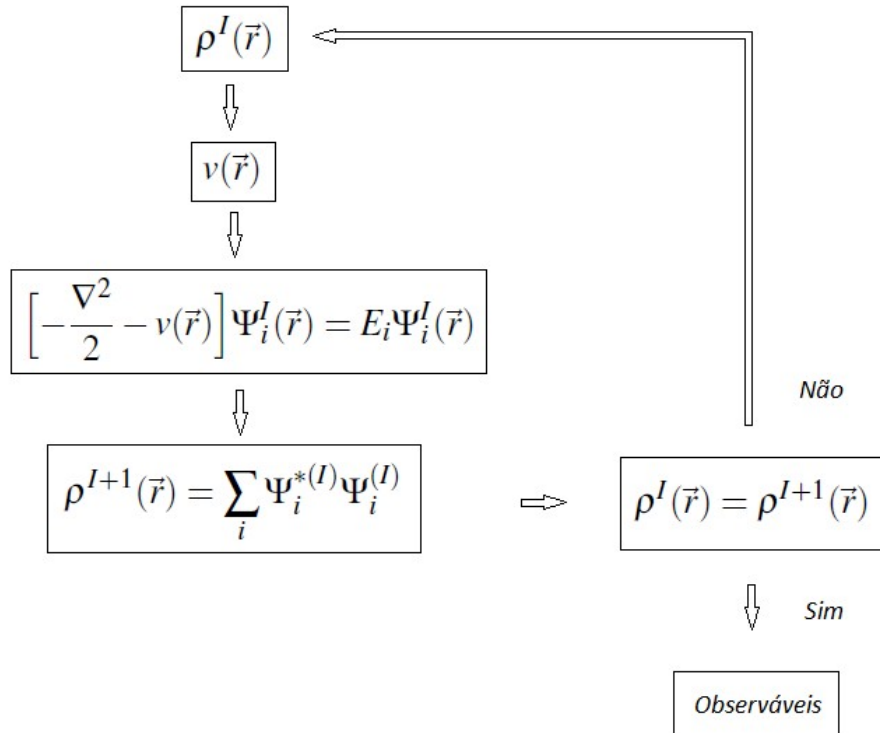


Figura 2.1: Ciclo de auto consistência para cálculos utilizando DFT.

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 .

$$E_{xc} = \int \epsilon_{xc}[\rho] \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.40)$$

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:

$$E_{xc} = \int \epsilon_{xc}[\rho, \nabla(\rho)] \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.41)$$

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

Nos últimos 50 anos os semicondutores estão cada vez mais presentes em vários aspectos nas vidas das pessoas em geral. Eles são a essência da eletrônica moderna atualmente. 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 $T = 0K$, funcionando assim como isolantes. As bandas de valência e de condução são separadas por uma banda de energia proibida, conhecida como *gap* de energia, relativamente pequeno $E_{gap} < 2 \text{ eV}$ [23], fazendo com que seja possível elétrons da banda de valência irem para estados de maior energia na banda de condução com um pequeno ganho de energia. Com a criação de defeitos em isolantes estes podem passar a ser semicondutores, pois agora possuem cargas livres, que podem ser elétrons ou buracos. Na figura 2.2 temos uma representação esquemática dos condutores, semicondutores e isolantes respectivamente.

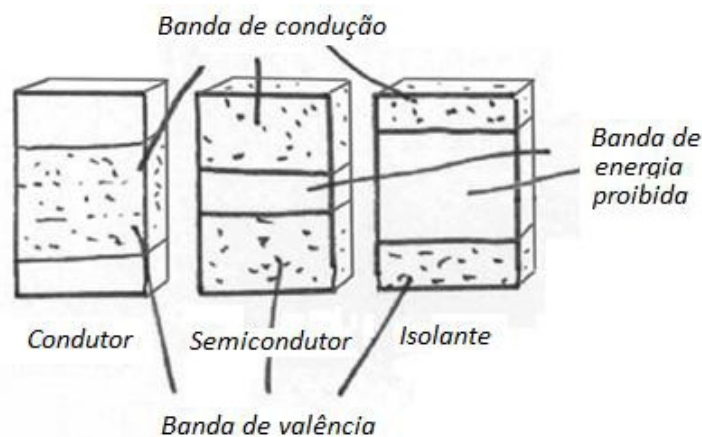


Figura 2.2: Representação esquemática das bandas de energia para os metais, semicondutores e isolantes.

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, como no esquema da figura 2.3 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 2.3 b).

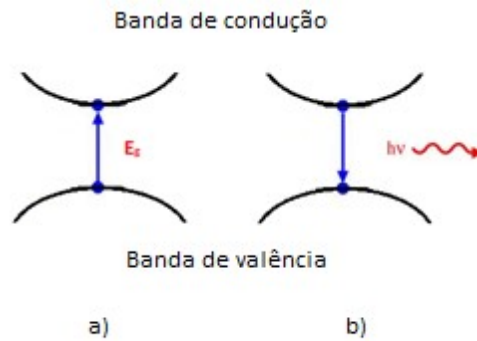


Figura 2.3: Esquema de estrutura de bandas para semicondutores. A figura a) representa um elétron quando recebe energia e é excitado para a banda de condução, e b) quando decai de um nível de maior energia na banda de condução para um de menor energia na banda de valência liberando fótons.

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 2.4, 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.

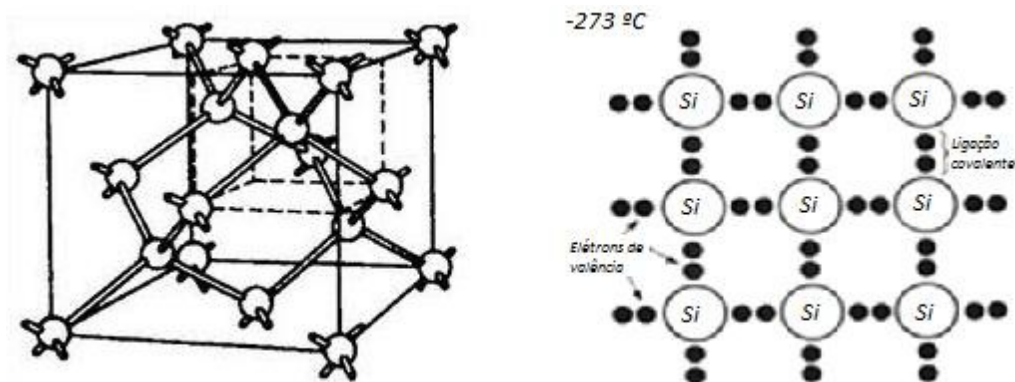


Figura 2.4: Cristal de silício e ligações covalentes no cristal de silício.

Na prática necessitamos de um material semiconductor que possua portadores livres, sendo excesso de elétrons ou buracos. Isto é conseguido tomando um cristal semiconductor puro (intrínseco) e adicionando a ele, através de técnicas especiais, certa quantidade de outros tipos de átomos como exemplificado na figura 2.5. 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

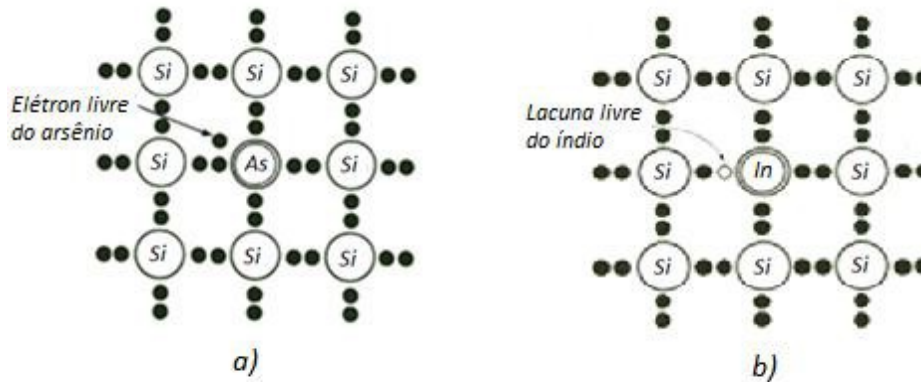


Figura 2.5: Ligações covalentes a) no material tipo n, e b) no material tipo p.

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 que indica até onde temos estados eletrônicos ocupados por um elétrons.

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-E_F)/KT}}. \quad (2.42)$$

Para um 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 2.6.

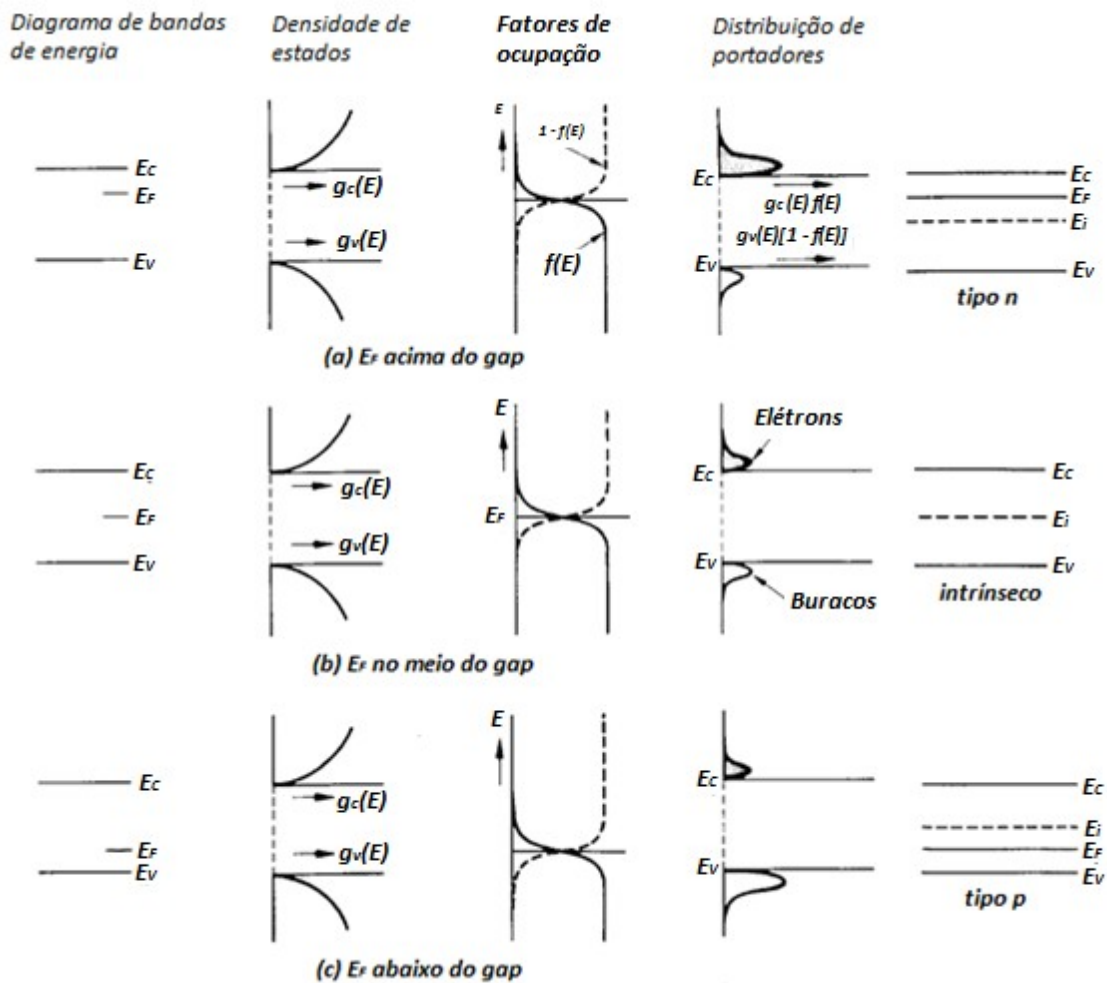


Figura 2.6: Esquema de estrutura de bandas para materiais a) tipo n, b) intrínsecos e c) tipo p.

2.6 Células Solares

O consumo de combustíveis fósseis a longo prazo pode ser responsável por vários danos causados ao meio ambiente, então é muito importante o investimento em diferentes meios para geração de energia limpa e renovável. Uma forma para que isso ocorra é a utilização de células fotovoltaicas representado na figura 2.7, que são capazes de converter luz em eletricidade, processo conhecido como efeito fotovoltaico, já que utilizamos semicondutores nos dispositivos, como pode ser visto na figura 2.8. Esse efeito segue o mesmo princípio do efeito fotoelétrico que concedeu o prêmio nobel a Albert Einstein. Einstein mostrou que podemos arrancar elétrons de uma placa metálica utilizando radiações eletromagnéticas, ou feixes de luz.



Figura 2.7: a) Estação de captação da luz solar(California) e b) uma residência utilizando painéis solares.

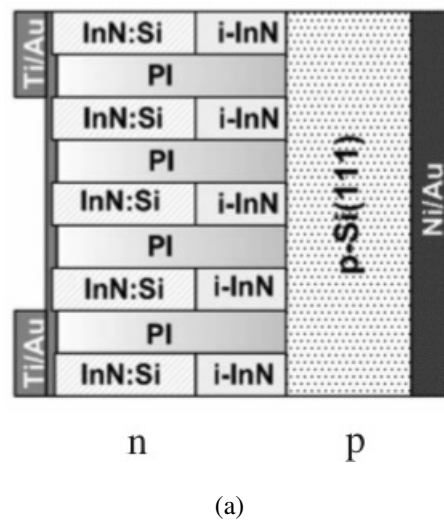


Figura 2.8: Esquema de uma junção p-n para o material de InN. InN:Si é tipo-n i-InN é intrínseco e Si tipo-p. Os contatos são feitos com ouro, níquel e titânio.[1]

Na construção destas células utiliza-se junções P-N, ilustrado na figura 2.9, juntando um material tipo-p com um tipo-n. Nesta junção os elétrons livres do material tipo-n ocupam os buracos do material tipo-p formando assim um campo elétrico. Com isso temos uma recombinação de cargas elétricas gerando então uma diferença de potencial no material.

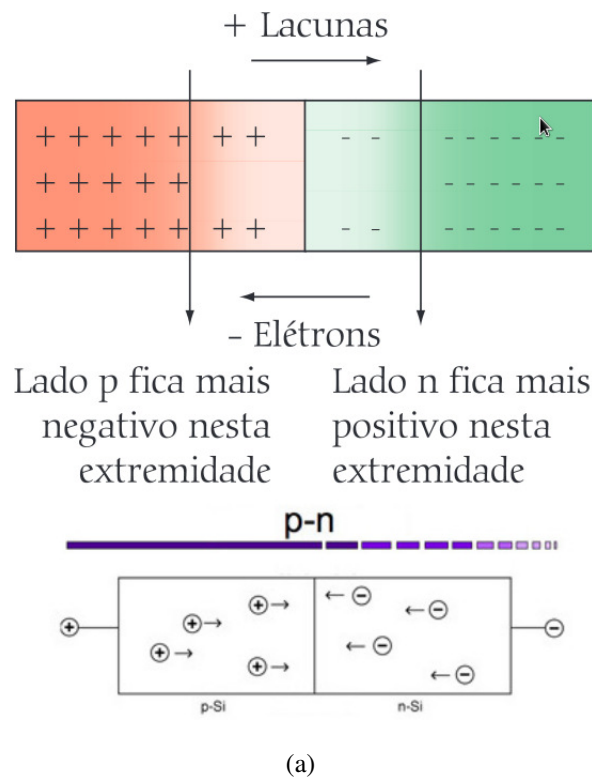


Figura 2.9: Esquema de uma junção p-n para o material de silício.

Com a incidência da luz solar na célula fotovoltaica os elétrons da banda de valência do material tem um ganho de energia e passam para níveis de maior energia na banda de condução. Podemos então usar essa corrente elétrica para armazenar energia elétrica. O material mais utilizado na fabricação de células fotovoltaicas é o silício, porém InN é um material promissor já que pode absorver energia em todo o espectro solar, figura 1.2 e 1.3.

Painéis solares instalados nas próprias residências são totalmente viáveis. Com o avanço tecnológico pode-se chegar em um ponto de alimentar toda a rede elétrica em geral, talvez tornando até independente na utilização de energia dos meios convencionais. Esse tipo de tecnologia será de grande utilidade quando o custo de instalação for acessível para a maioria da população e o armazenamento de energia solar for menos complicado. Para que isso ocorra é necessário um grande investimento nesta fonte de energia limpa, renovável e em extrema abundância.

2.7 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 ultrasuaves 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.

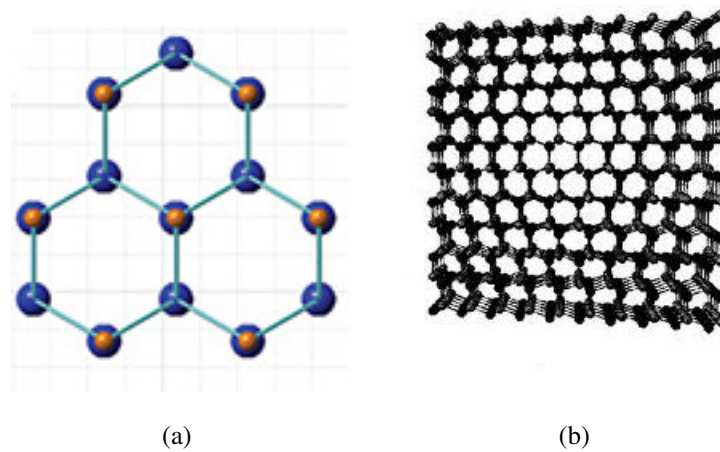


Figura 3.1: Estrutura cristalina do nitreto de índio na forma hexagonal wurtzita.

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.

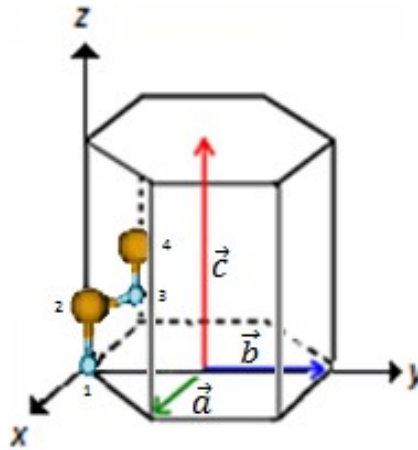


Figura 3.2: Célula unitária do InN wurtzita com 4 átomos na base.

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.

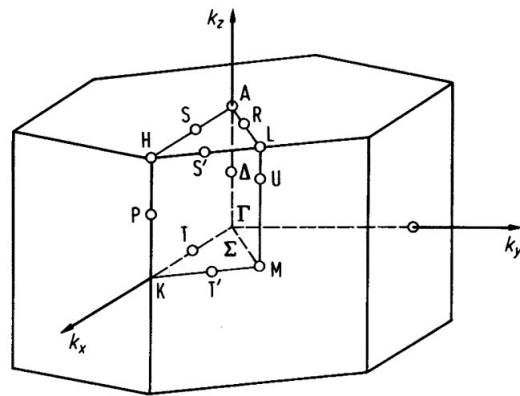


Figura 3.3: Primeira zona de Brillouin da rede hexagonal wurtzita.

3.2 O Bulk de InN

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 a). Esta estrutura base pode ser reproduzida ao longo das direções convenientes e permite a construção de estruturas maiores, figura 3.4 b).

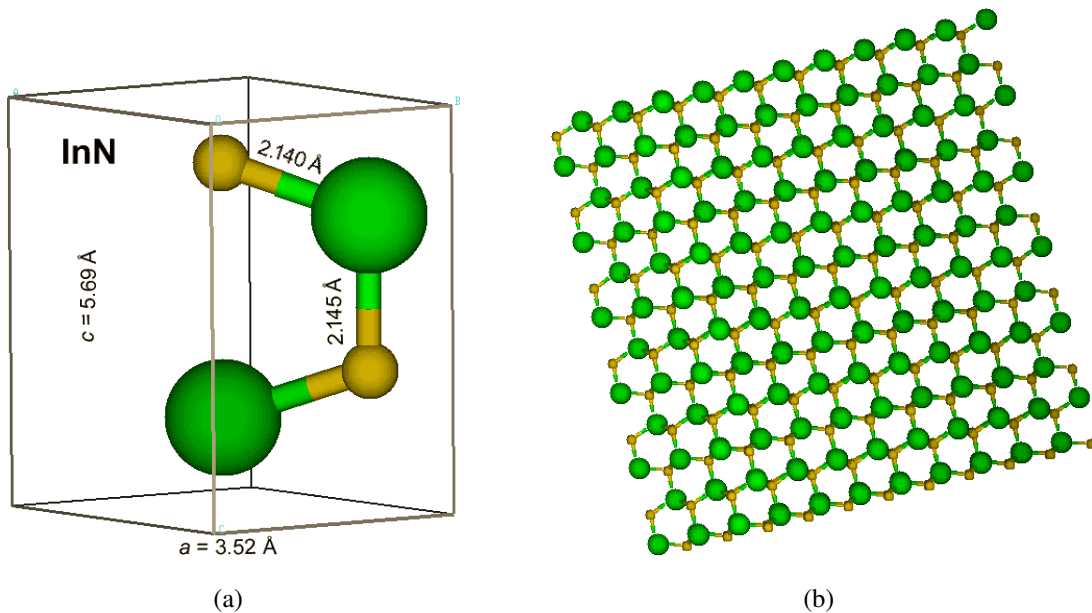


Figura 3.4: a) Célula unitária do *bulk*-LDA de InN wurtzita com 4 átomos na base. Os átomos dourados são os nitrogênios e os verdes são os índios e b) célula unitária reproduzida ao longo de todas as direções.

O primeiro passo foi relaxar a célula base de InN wurtzida afim de encontrar os parâmetros

de rede a e c , figura 3.5. Isso é de muita importância pois todos os cálculos a seguir dependem desses valores, já que as células maiores são apenas repetições desta estrutura base.

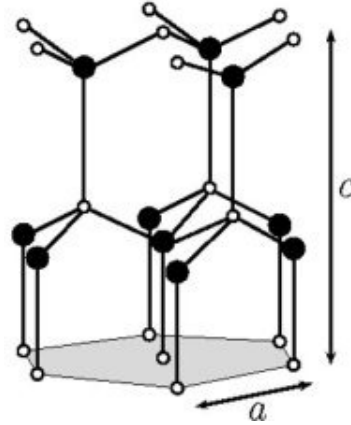


Figura 3.5: Representação de uma estrutura hexagonal wurtzita e dos parâmetros de rede a e c otimizados.

Nossos cálculos foram realizados com base na teoria do funcional da densidade e utilizamos 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, variando o parâmetro de rede a e aplicando uma regressão quadrática nos valores encontrados, figura 3.6. O mesmo processo foi repetido para encontrar o valor do parâmetro c . Na fig 3.4 temos os valores para as distâncias de ligação para o caso LDA (2.140 - 2.145 Å). Para os cálculos GGA os valores distancias de ligação foram levemente mais altos (2.181-2.189 Å).

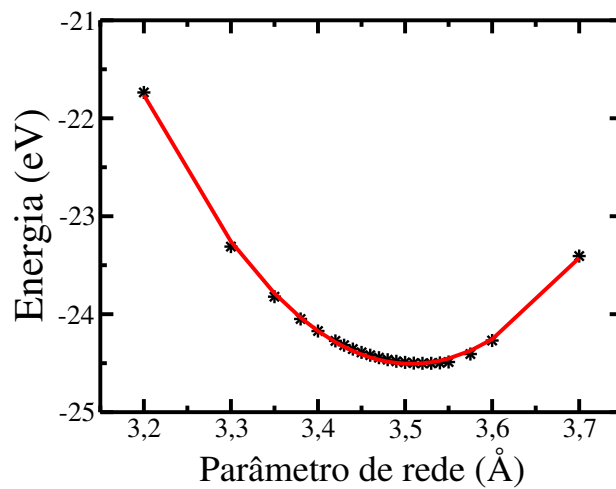


Figura 3.6: Representação da convergência da estrutura base de InN com 4 átomos - LDA. Relacionando a Energia total (eV) e parâmetro de rede Å.

Os valores encontrados de a e c , que podem ser vistos na tabela 3.1, estão bem próximos aos valores experimentais encontrados na literatura [24]. Os resultados também mostram que utilizando a aproximação LDA foi possível obter uma maior precisão nos resultados comparando com a aproximação GGA, e os valores encontrados estão mais dentro da média dos resultados experimentais encontrados.

$c(\text{\AA})$	$a(\text{\AA})$	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 [11]
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 experimentais encontrados na literatura.

Analisando as propriedades eletrônicas desse sistema, foi verificado através da estrutura de bandas, figura 3.7, que este material possui *gap* direto no ponto Γ . No nosso cálculo foi verificado um *gap* nulo, sendo o *gap* experimental 0,7 eV. Essa diferença pode ter ocorrido devido pois a DFT subestima os valores para os estados desocupados do sistema. Porém descreve corretamente os estados ocupados, e nosso cálculo esta de acordo. Existem na literatura muitas controversas sobre o valor do *gap* de InN. Por um longo período de tempo acreditou-se que o valor aceitável para o *band gap* era em torno de 1,9 eV[29-34], porém hoje, utilizando métodos mais modernos, foi possível verificar através de filmes finos depositados por MBE (*Molecular Beam Epitaxy*) que este valor gira em torno de 0,7 eV[35-38].

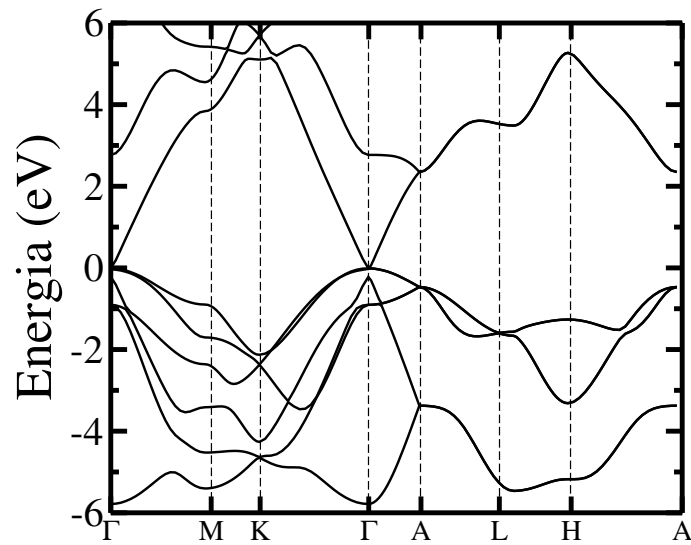


Figura 3.7: Estrutura de bandas da célula unitária de InN na fase wurtzita com 4 átomos na base

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 3x3x2, representado na figura 3.8. A compreensão 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*.

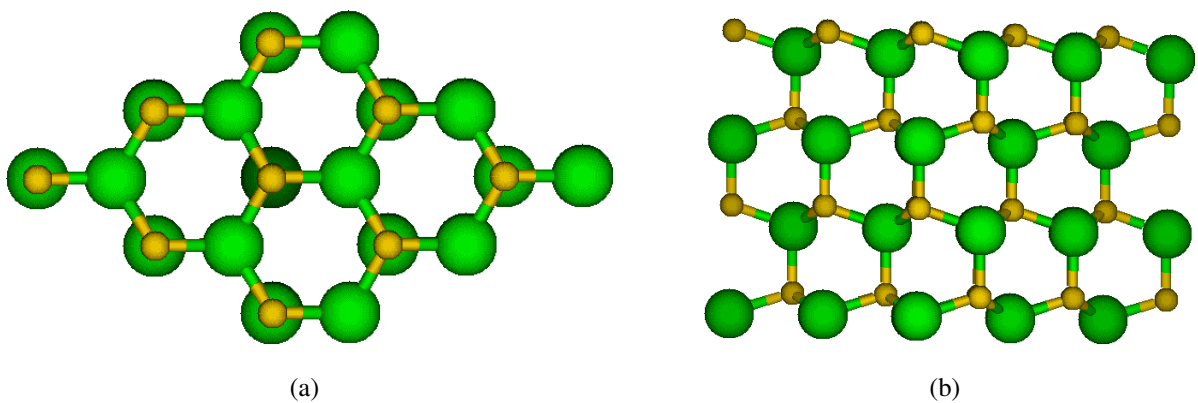


Figura 3.8: *Bulk* de InN wurtzita com 72 átomos a) visão superior e b) visão lateral.

Após a estrutura relaxada, analisando a estrutura de bandas, figura 3.9, agora apenas na direção K- Γ -A, que é a região do *gap*, vimos que este permaneceu um semicondutor de *gap* nulo. Fazendo uma análise da densidade de estados, o *bulk* intrínseco apresenta uma maior quantidade de portadores de carga na banda de valência onde também está estabilizado o nível de *fermi*, ou seja, até onde temos estados ocupados em nossa estrutura.

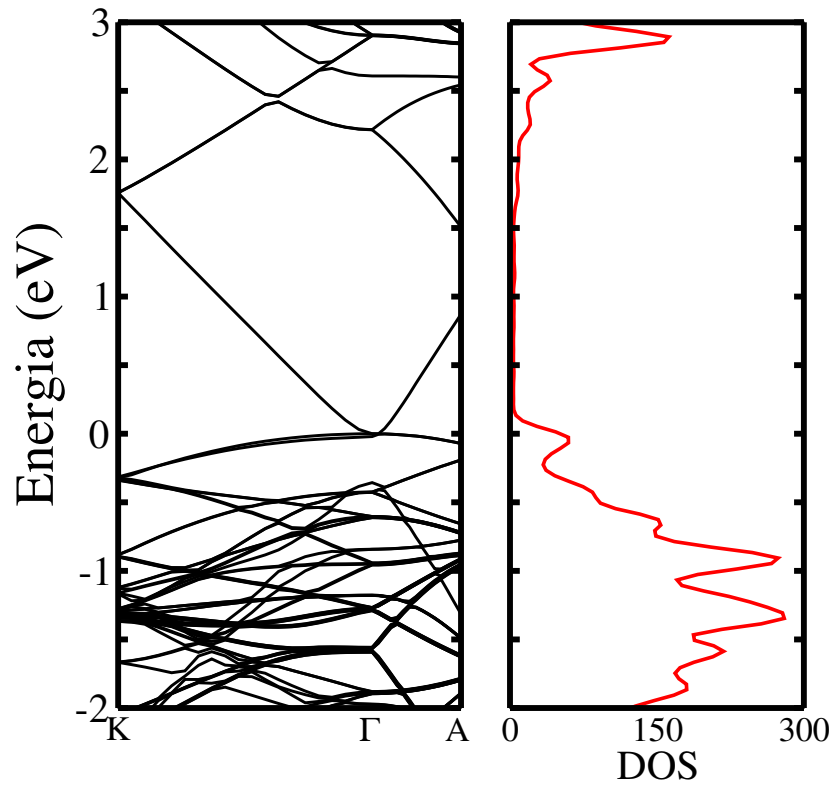


Figura 3.9: Estrutura de bandas do *bulk* de InN na fase wurtzita com 72 átomos e densidade total de estados orbitais - DOS (*density of states*) .

3.2.1 Defeitos intrínsecos no *bulk* de InN

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 [39,40]. 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. O cristal de InN não possui elétrons livres, e logo é um mal condutor elétrico. Para se ter um material viável para a utilização tecnológica, temos que utilizar o processo de criação de defeitos, acrescentando ou retirando diferentes elementos na estrutura. Com a dopagem podemos obter cristais de InN com cargas livres, que podem ser elétrons ou buracos, dependendo da dopagem, e se tornando um material tipo-p ou tipo-n. 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 3.10. A presença destas lacunas, ou buracos, altera a energia livre da rede.

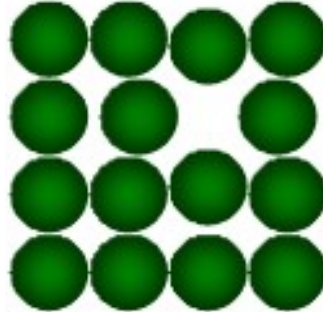


Figura 3.10: Defeito pontual de vacância.

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 3.11. Após a estrutura relaxada, não houve alterações estruturais, e a lacuna permaneceu em seu sitio inicial. Os resultados para a estrutura de bandas figura 3.17, mostram que 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, com uma alteração no nível de *fermi*, já que foram retirados elétrons do sistema e agora temos menos níveis de energia ocupados.

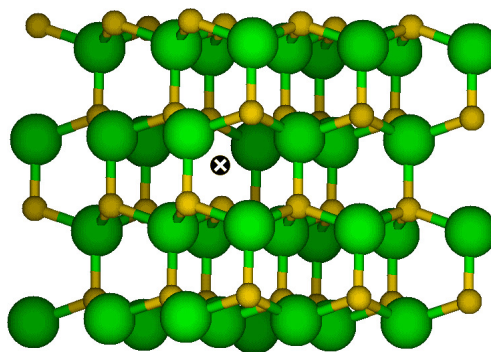


Figura 3.11: *Bulk* de InN wurtzita com uma vacância de In. O x representa o sítio do átomo de In retirado.

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 3.12, ficando uma lacuna no sítio do N representado pelo x. 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, figura 3.17. 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.

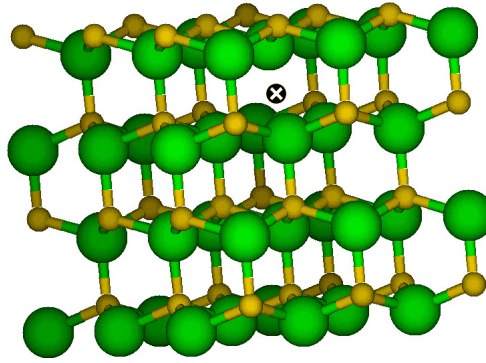


Figura 3.12: *Bulk* de InN wurtzita com uma vacância de N.

3.2.2 Dopagem de impurezas de Mg no *Bulk* de InN

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 3.13.

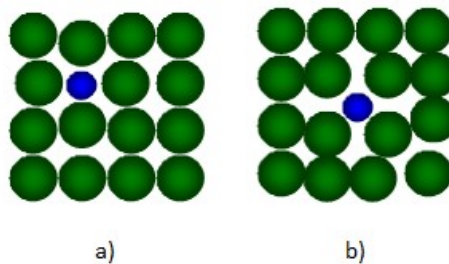


Figura 3.13: a) Impureza substitucional b) impureza intersticial.

No primeiro defeito foi retirado um átomo de In e adicionado um átomo de Mg substitucionalmente (35 In, 36 N, 1 Mg) figura 3.14. Após o sistema relaxado, foi verificado que o Mg permaneceu em seu sítio inicial e que não houveram alterações estruturais.

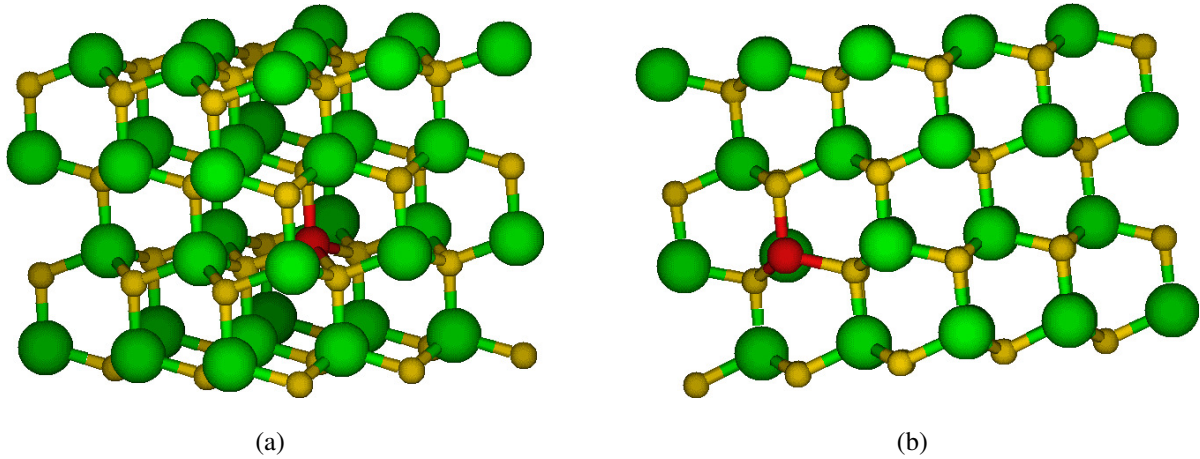


Figura 3.14: Bulk de InN com a impureza de Mg, criando um defeito de Mg_{In} .

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 3.17, onde o nível de *fermi* está próximo a banda de valência.

Um segundo estudo foi feito sobre a dopagem de Mg no sítio do 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.

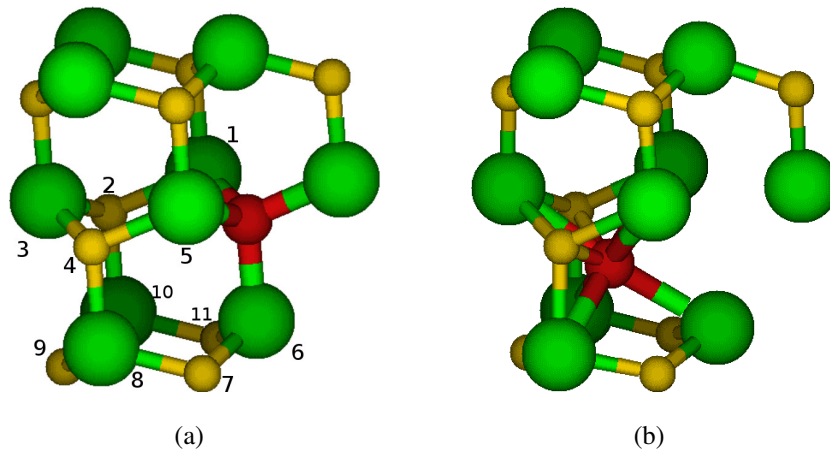


Figura 3.15: Imagem local do sítio com a impureza de Mg, para a estrutura de Mg_N otimizada.

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 3.17, 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.

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 3.16. A posição intersticial do átomo de Mg é praticamente a mesma para o defeito de Mg substitucional N.

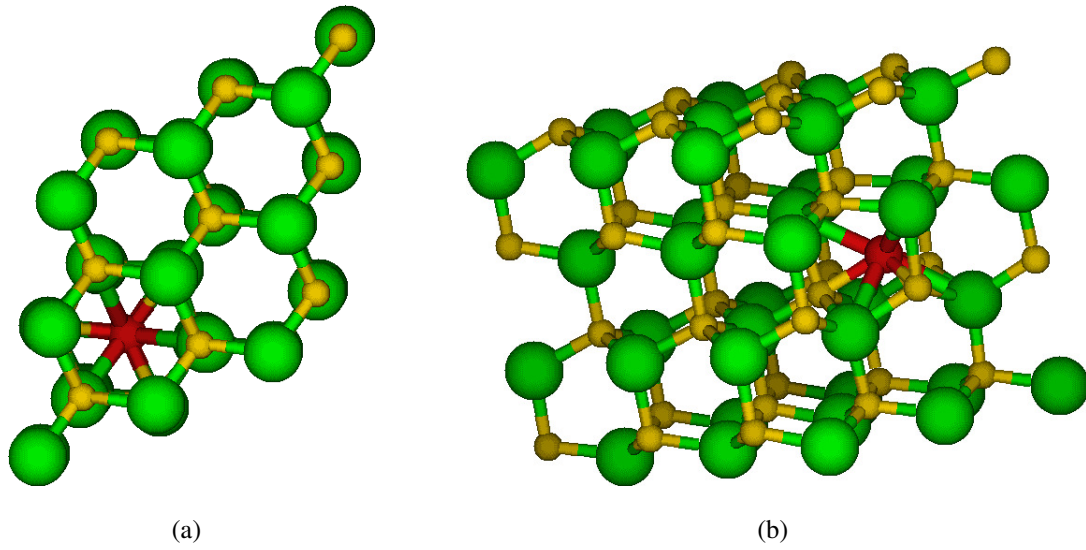


Figura 3.16: Imagem local do sítio com a impureza de Mg, para a estrutura de Mg_i otimizada.

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.

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.

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 3.17, 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.

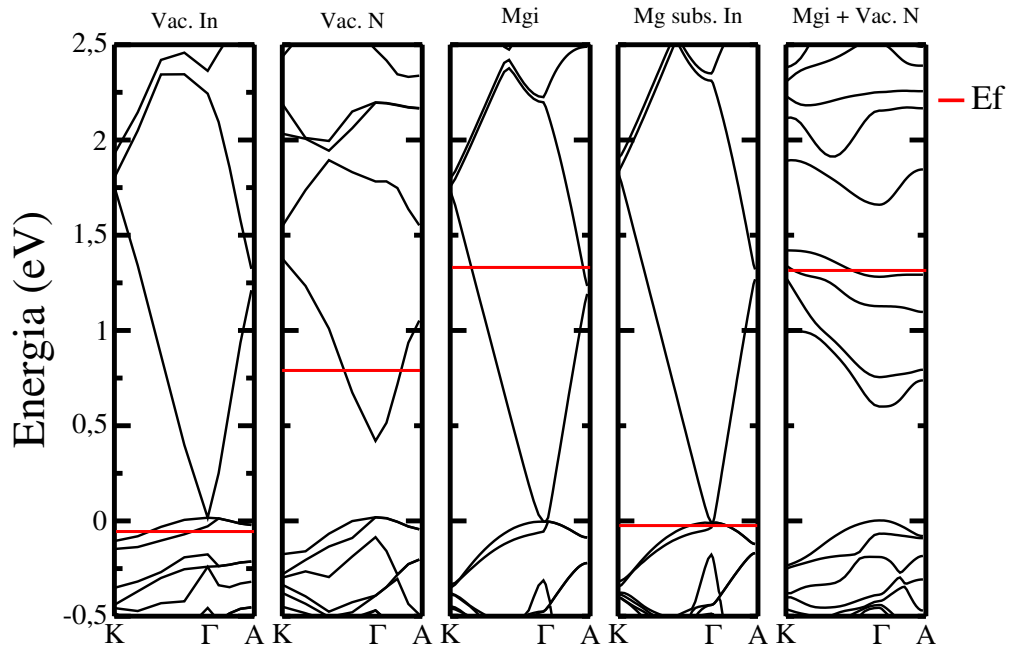


Figura 3.17: Estruturas de bandas dos defeitos extrínsecos e dopagem de impurezas para o *bulk* de InN na fase wurtzita, vacância de In, vacância de N, Mg intersticial, Mg substitucional In e Mg intersticial + Vac. N, respectivamente.

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.

3.3 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.

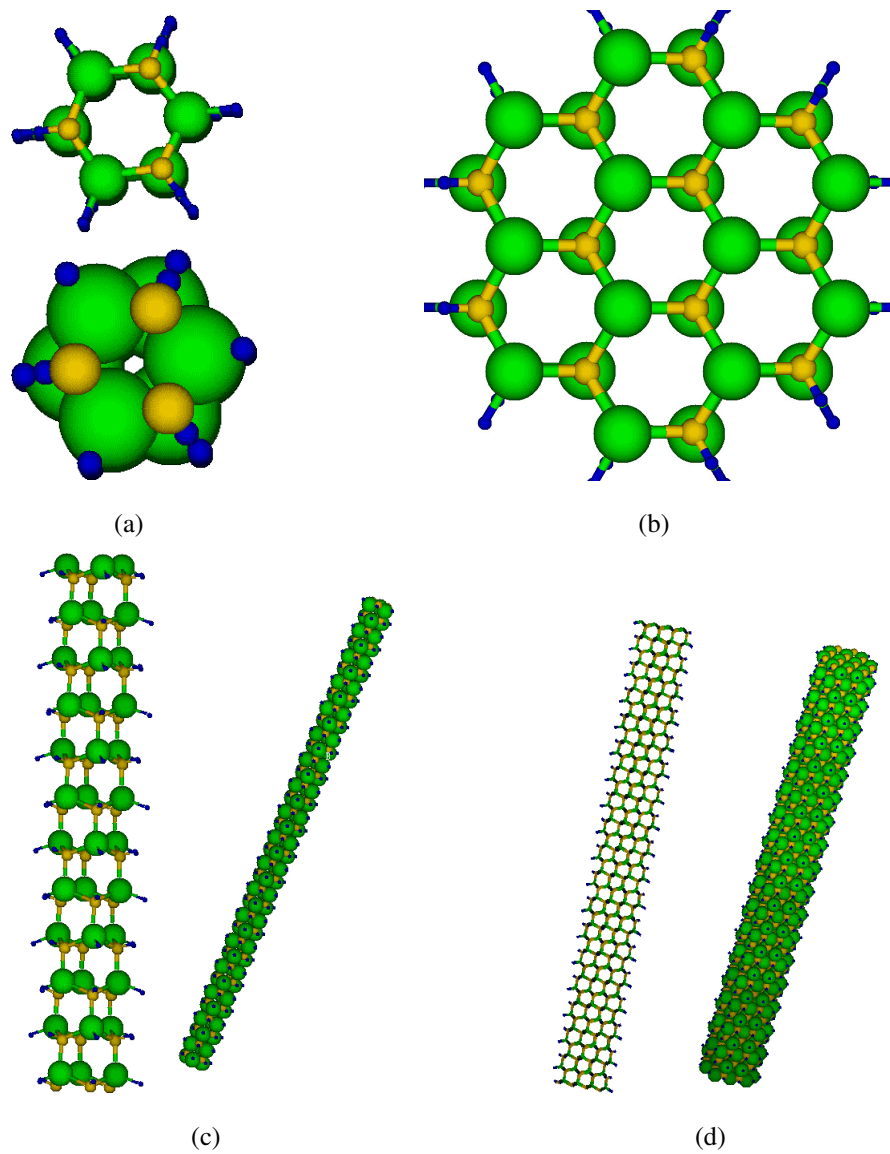


Figura 3.18: Nanofios de InN saturados com hidrogênio, a) seção transversal do fio com 24 átomos, $d = 0,66$ nm, b) seção transversal do fio com 144 átomos, e diâmetro $d = 1,41$ nm, c) nanofio a. reproduzido ao longo da direção de crescimento, e d) nanofio b. reproduzido ao longo da direção de crescimento.

Analisando as estruturas de bandas figura 3.19, 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 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 3.19.

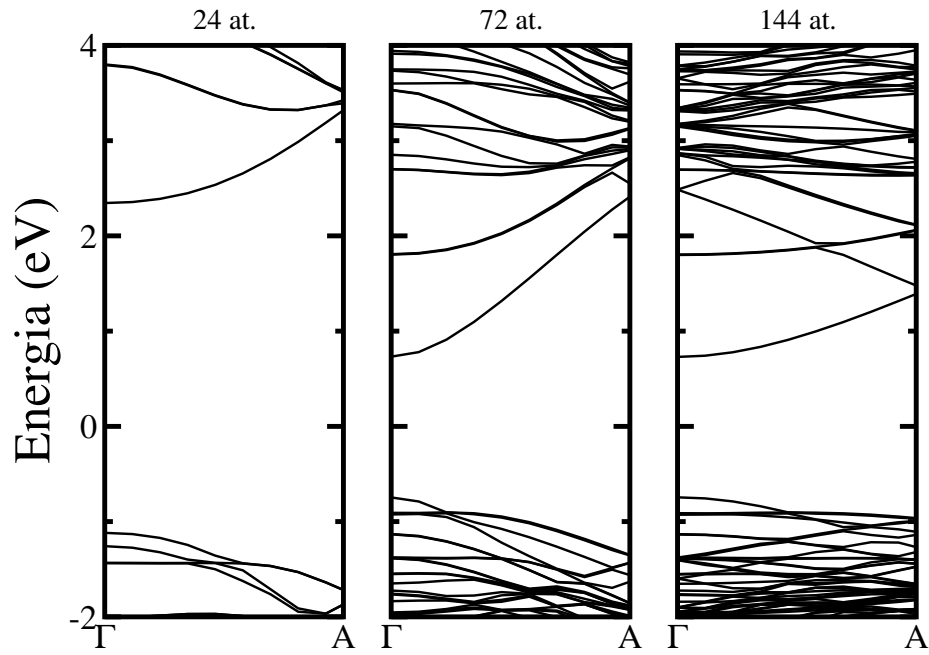


Figura 3.19: Estrutura de bandas para os nanofios de InN a) 24 átomos, $d = 0,66$ nm, b) 72 átomos, $d = 1,41$ nm e c) 144 átomos, $d = 1,41$ nm.

A densidade de estados para o nanofio com $d = 1,41$ nm e 144 átomos, mostra um grande número de portadores de carga na banda de valência, resultado análogo ao *bulk* de InN, figura 3.20.

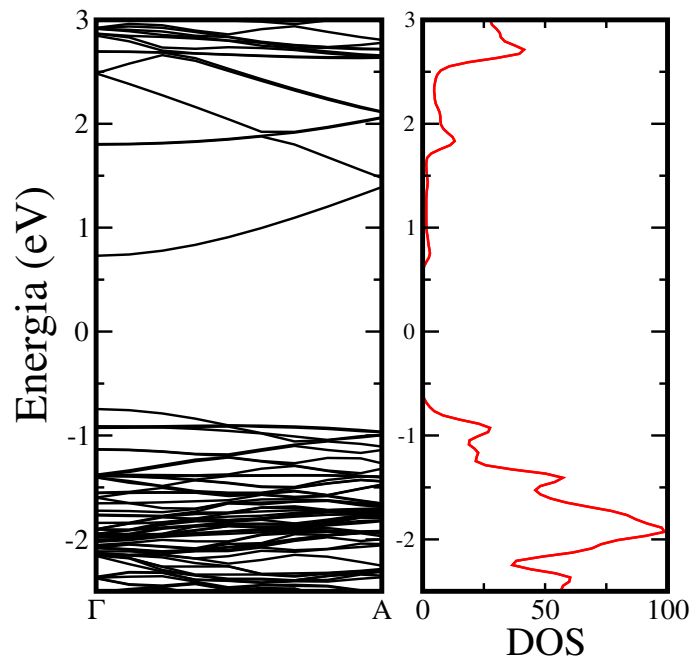


Figura 3.20: Estrutura de bandas e densidade de estados para os nanofios de InN com 144 átomos e $d = 1,41$ nm.

3.3.1 Defeitos intrínsecos em nanofios de InN

Os defeitos de vacância também foram analisados para os nanofios. Foram estudados os defeitos pontuais de Vac_{In} e Vac_N , figura 3.21. Como no *bulk*, foram retirados átomos de In e de N 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* próximo a banda de valência, onde também é criado um nível de energia para o defeito de vacância, figura 3.25, fato que não ocorreu no *bulk*. A Vac_N apresenta maiores perturbações nos níveis de energia da banda, assim como no *bulk*, com um acúmulo eletrônico proveniente dos átomos de In que ficam sem doar os elétrons de valência, sendo um material tipo n. Para a vacância de N também foi criado um nível no meio do *gap* próximo a banda de condução, resultado que não pode ser observado no *bulk*.

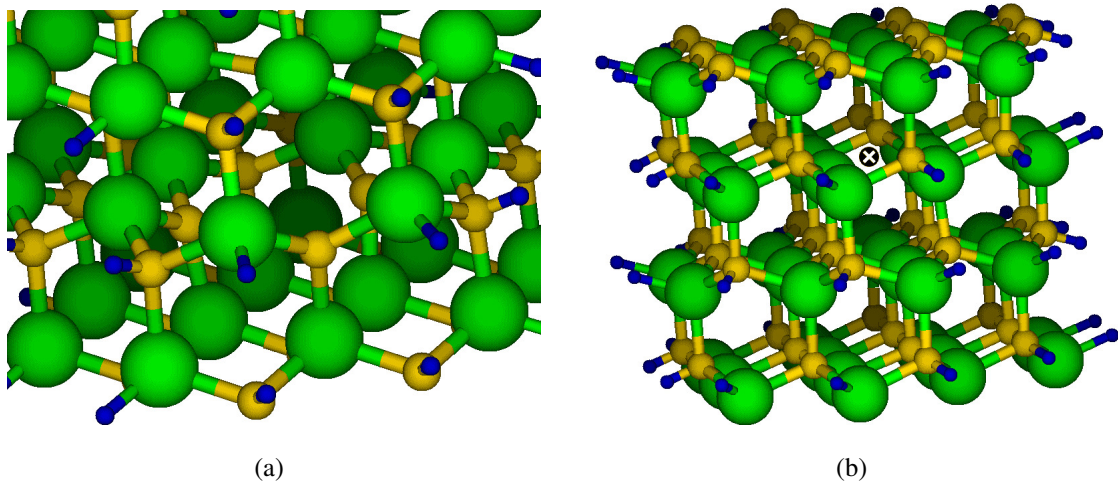


Figura 3.21: Nanofio de InN com um defeito intrínseco de vacância de In e b) vacância de N.

3.3.2 Dopagem de impurezas de Mg em nanofios de InN

No estudo de dopagem, os defeitos estudados 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, que era do In, e sem alterações estruturais como na figura 3.22.

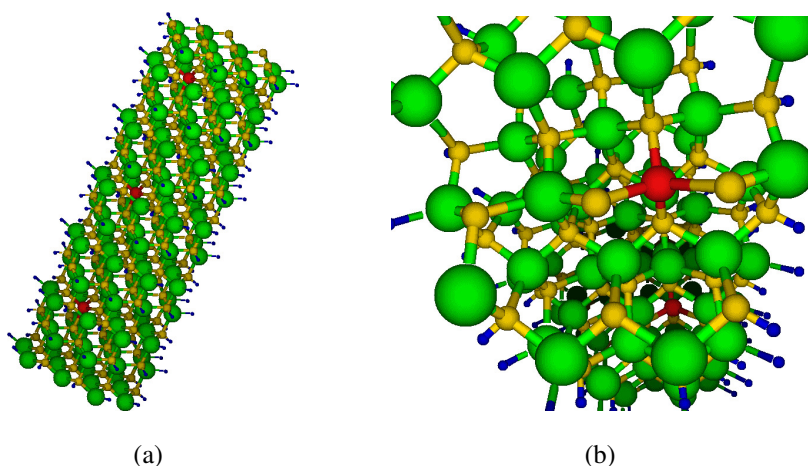


Figura 3.22: Nanofio de InN com um defeito pontual de Mg_{In} .

Para este defeito temos a presença de buracos no sistema e o nível de fermi se encontra estabilizado na banda de valência, sendo um material tipo p, figura 3.25.

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 sitio inicial para uma posição de menor energia, criando uma vacância de nitrogênio, sendo este um defeito complexo, figura 3.23, análogo ao *bulk*. A estrutura de bandas mostra que o nível de fermi se encontra estabilizado na banca de condução, e é um material tipo n. Para este defeito é criado um nível no meio do *gap*, próximo a banda de condução, que é proveniente da vacância de N, figura 3.25.

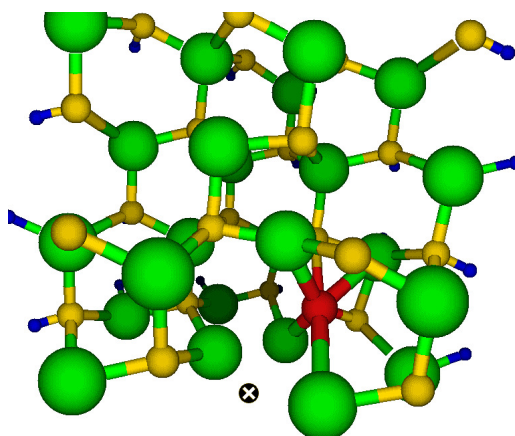


Figura 3.23: Imagem local do sítio da impureza de Mg após a otimização da estrutura.

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*.

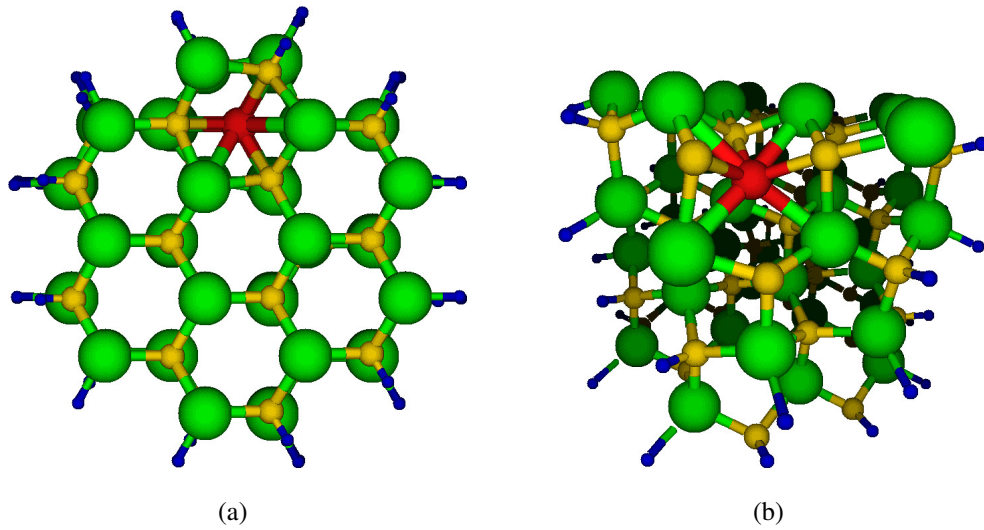


Figura 3.24: Imagem local do sítio da impureza de Mg para o defeito de Mg_i .

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, figura 3.25.

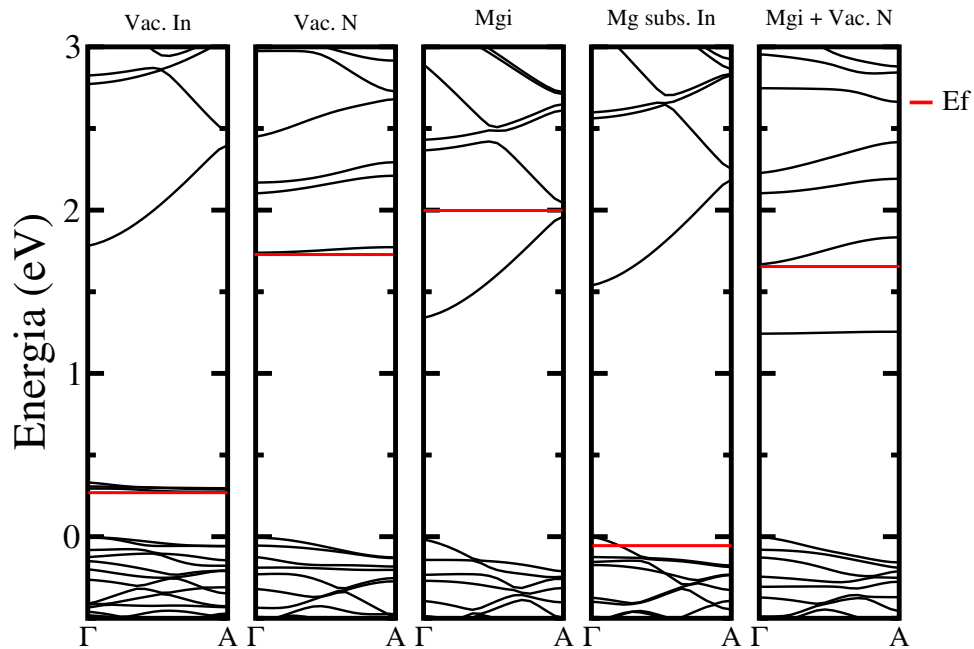


Figura 3.25: Estruturas de bandas dos defeitos extrínsecos e dopagem de impurezas para os nanofios de InN na fase wurtzita.

3.4 Cálculo das Energias de Formação para o *bulk* e nanofio

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

$$E_{form} = \frac{E_T}{2} - \sum_i n_i E_i^{atomo-isolado} \quad (3.8)$$

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

$$E_{form} = E_T^{defeito} - E_T^{bulk} - n_i \mu_i, \quad (3.9)$$

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 energias de formação podem ser vistos na tabela 3.5.

Defeito	E_{form} -Bulk (eV)	E_{form} -Nanofio (eV)
Vacância In	7,84	8,38
Vacância N	3,38	3,75
$Mg \rightarrow In$	0,23	0,57
$Mg \rightarrow N$	8,83	5,67
Mg_i	1,05	1,19

Tabela 3.4: Energias de formação dos defeitos estudados nas estruturas *bulk* e nanofio.

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}^{InN}) e do nitrogênio na molécula de N_2 (μ_N). Logo, as condições para a formação do cristal de InN são:

$$\mu_{In}^{InN} < \mu_{In}^{In-Metal} \quad (3.10)$$

$$\mu_N^{InN} < \mu_N^{N_2} \quad (3.11)$$

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

$$E_{form} = \mu_{In}^{InN} - \mu_{In}^{In-Metal} + \mu_N^{InN} - \mu_N^{N_2}. \quad (3.12)$$

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:

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

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

Comparando estas equações com as desigualdades temos:

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

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

Logo, as estruturas se formam limitadas pelos intervalos:

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

$$E_{form}^{InN} + \mu_N^{N_2} < \mu_N^{InN} < \mu_N^{N_2}. \quad (3.18)$$

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:

$$\mu_{In}^{InN} \rightarrow \mu_{In}^{In-Metal} \quad (3.19)$$

$$\mu_N^{InN} \rightarrow E_{form}^{InN} + \mu_N^{N_2} \quad (3.20)$$

- Rico em nitrogênio:

$$\mu_{In}^{InN} \rightarrow E_{form}^{InN} + \mu_{In}^{In-Metal} \quad (3.21)$$

$$\mu_N^{InN} \rightarrow \mu_N^{N_2} \quad (3.22)$$

Realizando o cálculo de extremos para o *bulk* de InN, encontramos as energias de formação para os defeitos. Os defeitos de Mg substitucional In, rico em In e Mg intersticial, tipo-p e tipo-n respectivamente, apresentaram as menores energias de formação dentre todos, sendo os defeitos mais fáceis de serem encontrados.

E_{form} -Bulk	Rico em In (eV)	Rico em N (eV)	Tipo
Vacância In	7,85	5,30	p
Vacância N	0,84	3,39	n
$Mg \rightarrow In$	0,24	-2,30	p
$Mg \rightarrow N$	6,31	8,85	n
Mg_i	1,05	1,05	n

Tabela 3.5: 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, tipo-n, sendo um defeito raro de se encontrar. O nível de energia do defeito de Mg_i permanece constante pois leva em conta apenas o potencial químico do magnésio.

E_{form} -Nanofio	Rico em In (eV)	Rico em N (eV)	Tipo
Vacância In	8,38	5,84	p
Vacância N	1,21	3,75	n
$Mg \rightarrow In$	0,58	-1,96	p
$Mg \rightarrow N$	3,14	5,68	n
Mg_i	1,19	1,19	n

Tabela 3.6: Energias de formação dos defeitos nos nanofios para o caso de extremos, rico em índio e rico em nitrogênio.

Para os nanofios, os defeitos que apresentam maior estabilidade e menores energias de formação, foram Mg_{In} e Mg_i , tipo-p e tipo-n. Diferente do *bulk*, o que apresenta maior energia de formação é a Vac_{In} , tipo-p. Não há muita mudança entre o *bulk* e o nanofio, com diferença apenas para os defeitos que apresentam as maiores energias de formação. Para os defeitos mais estáveis as configurações de energias de formação se mostram bem ajustadas entre si.

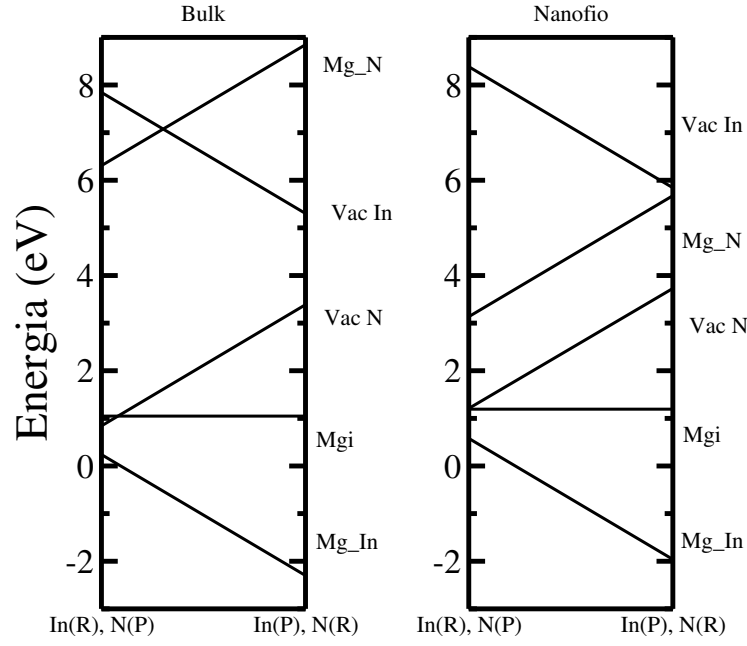


Figura 3.26: Intervalos das energias de formação dos defeitos para o caso de extremos, rico em índio e rico em nitrogênio, para o *bulk* e nanofio.

3.5 Defeitos de Carga

3.5.1 Defeitos intrínsecos com carga no *bulk*

Utilizando o formalismo apresentado na seção 3.4, podemos calcular as energias de formação para os defeitos de carga acrescentando o termo que leva em consideração as cargas adicionadas ou retiradas do sistema.

$$E_{form} = E_T^{defeito} - E_T^{bulk} - n_i \mu_i + q^n (E_F - E_V), \quad (3.23)$$

onde $E_T^{defeito}$ é a energia total do defeito estudado podendo estar carregado com carga q^n , E_T^{bulk} a energia total do *bulk* sem defeito, n_i os números de átomos adicionados ou retirados do sistema e μ_i os potenciais químicos atômicos, E_F a energia de fermi do sistema e E_V a energia do topo da banda de valência.

O defeito de vacância de índio apresenta ser um material tipo-p, com o nível de fermi presente na banda de valência para q^0 , figura 3.27. O que já era esperado pois retiramos um átomo de In que possui 13 elétrons de valência, $4d^{10}5s^25p^1$ e é um átomo doador de elétrons.

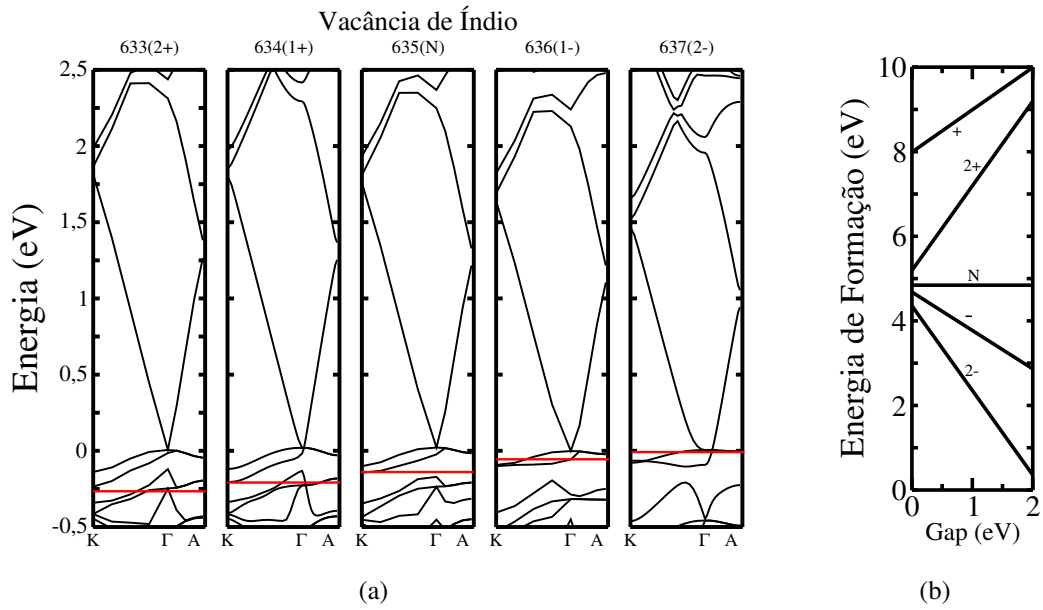


Figura 3.27: a) Estruturas de bandas para os defeitos de carga em vacâncias de índio e b) energias de formação.

Assim ficamos com a presença de buracos no sistema, com os átomos de N(família V), com valência $2s^2 2p^3$ querendo receber elétrons para completar suas ligações. Quando criamos defeitos de carga partindo de q^0 podemos adicionar ou retirar elétrons do sistema. Calculando a energia de formação vemos que o defeito com menor energia foi quando adicionamos 2 elétrons ao sistema(637 elétrons). Mesmo com os defeitos de carga o material ainda manteve seu estado tipo-p.

No defeito de vacância de N ocorre o contrário da vacância de In. Ao retirarmos um átomo de N, que é um átomo receptor com 5 elétrons na camada de valência, ficamos com os átomos de índio vizinhos querendo doar os elétrons de valência. Assim criamos um acúmulo eletrônico no sistema tendo então um material tipo n, com o nível de fermi presente na banda de condução figura 3.28. Ao criar defeitos de carga partimos da estrutura neutra q^0 que é tipo-n. Quando adicionamos mais elétrons no sistema, este mantém seu caráter tipo-n, com o nível de fermi presente na banda de condução. Ao retirarmos os elétrons que estão em excesso, temos o defeito q^+ com o nível de fermi presente no meio do gap, apresentando uma baixa energia de formação. Retirar mais elétrons nesse sistema já é mais complicado, o defeito q^{2+} já tende a ser um material tipo-p, com o nível de fermi presente na banda de valência e o de q^{3+} já apresenta uma quebra de simetria. Ambos possuem uma maior energia de formação e são mais improváveis.

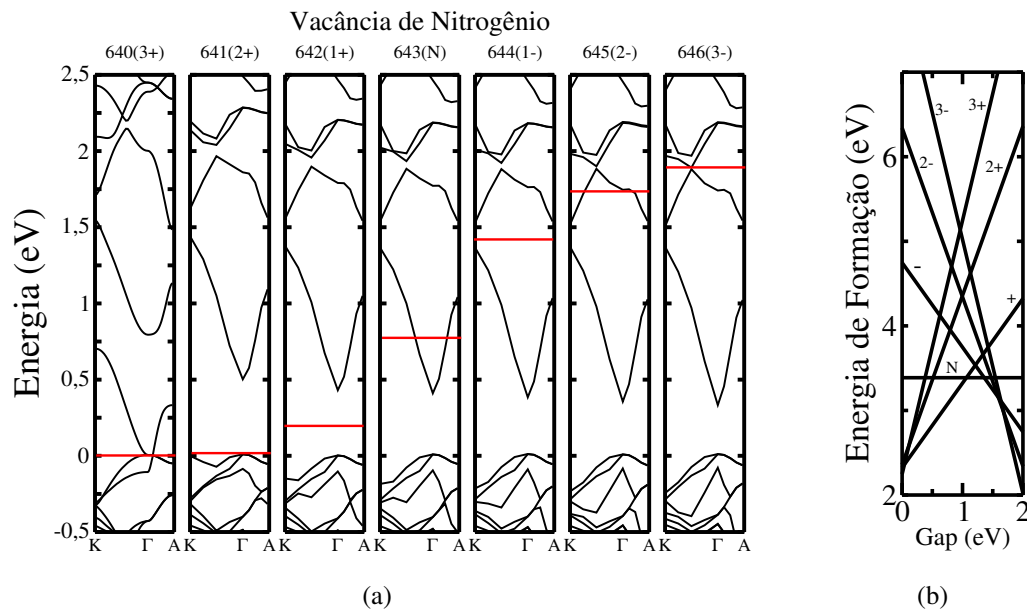


Figura 3.28: a) Estruturas de bandas para os defeitos de carga em vacâncias de nitrogênio e b) energias de formação.

3.5.2 Dopagem com carga no *bulk*

Adicionando um átomo de Mg no *bulk* puro de InN, criamos um defeito de Mg intersticial. Este por sua vez apresenta um caráter tipo-n, já que temos os elétrons da camada de valência da impureza de Mg $3s^2$, que provocam um acúmulo eletrônico no sistema. Para q^0 apresenta o nível de Fermi na banda de condução. Ao adicionarmos mais elétrons no sistema mantém seu caráter tipo-n, figura 3.31. Em q^{+1} o defeito se apresenta bastante estável com uma baixa energia de formação sendo um dos mais prováveis a ocorrerem. Ao retirarmos mais observamos uma quebra de simetria e a impureza de Mg não permanece mais em seu sítio intersticial. Essa quebra de simetria reflete diretamente na estrutura de bandas do material tornando este mais improvável.

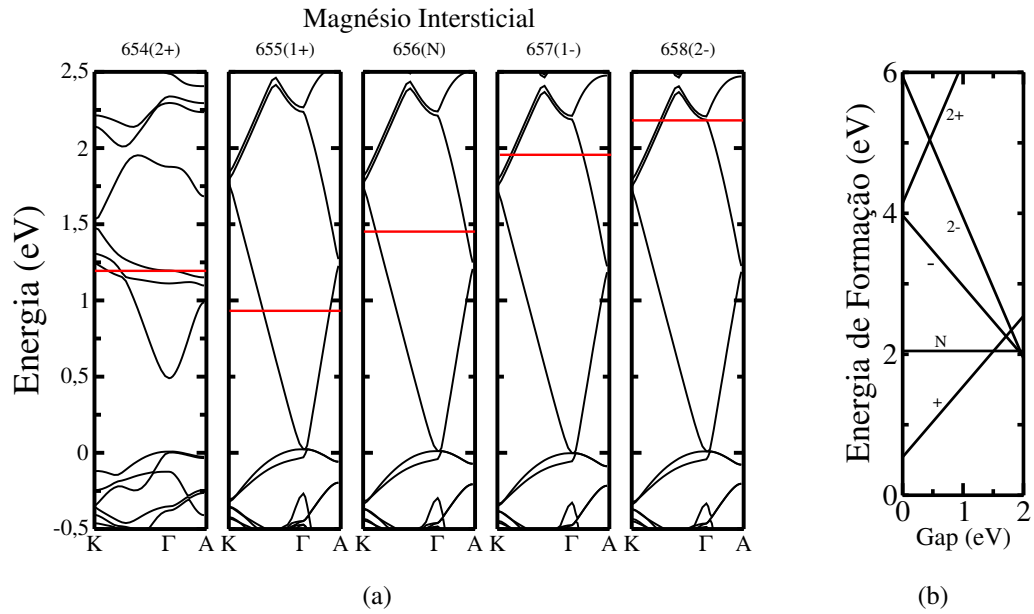


Figura 3.29: a) Estruturas de bandas para os defeitos de carga em defeitos de Mgi e b) energias de formação.

Retirando um átomo de índio e adicionando um átomo de Mg substitucionalmente criamos um defeito que apresenta ser um dos mais estáveis dentre os estudados. Retirando um índio que é um átomo doador ($13e^-$ de valência) e adicionando um Mg ($8e^-$ de valência) em seu sítio, vemos que a impureza permanece substitucionalmente. Como o índio possui elétrons a mais que o magnésio, temos então a presença de um buraco no sistema. Isso pode ser visto na análise da estrutura de bandas onde temos que a estrutura neutra q^0 , que apresenta o nível de Fermi na banda de valência sendo assim um material tipo-p, figura 3.30. Ao retirarmos mais elétrons desse sistema estamos aumentando ainda mais a presença de buracos e mantendo o caráter tipo-p da estrutura, porém apresentam uma maior energia de formação. Ao adicionarmos mais elétrons neste sistema este apresenta uma menor energia de formação, tornando assim os defeitos q^{-1} e q^{-2} mais prováveis. Na literatura já é visto que construir defeitos tipo-p é mais complicado que defeitos tipo-n.

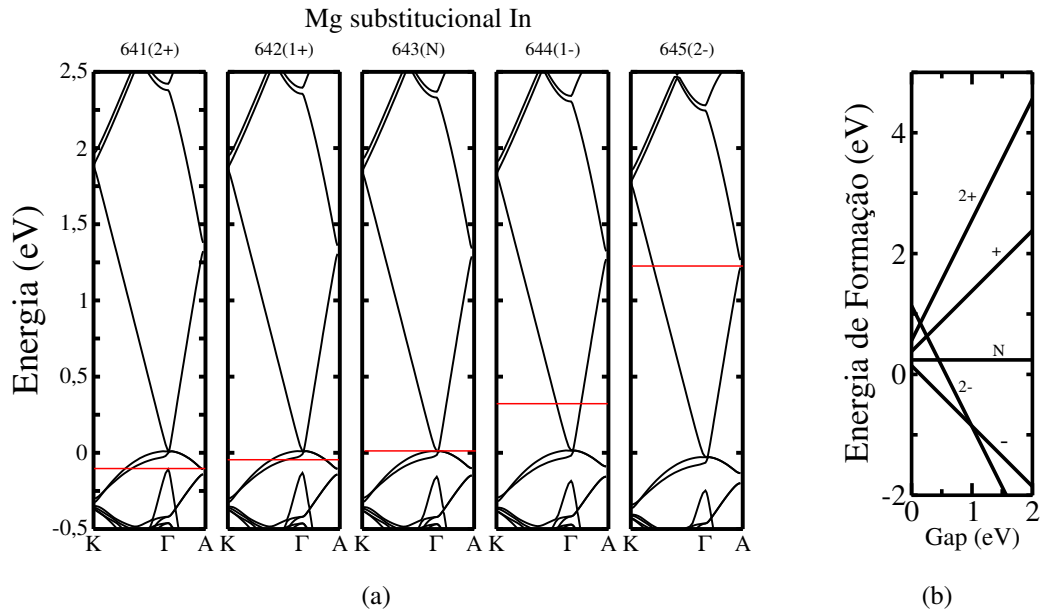


Figura 3.30: a) Estruturas de bandas para os defeitos de carga em defeitos de Mg substitucional In e b) energias de formação.

Substituindo um átomo de Mg no sítio do N criamos um defeito complexo. O átomo de Mg não permanece em seu sítio inicial mudando para uma posição intersticial de menor energia e criando uma vacância de N. Este defeito apresenta um acúmulo eletrônico, com o nível de Fermi presente sempre na banda de condução, figura 3.31, sendo tipo-n.

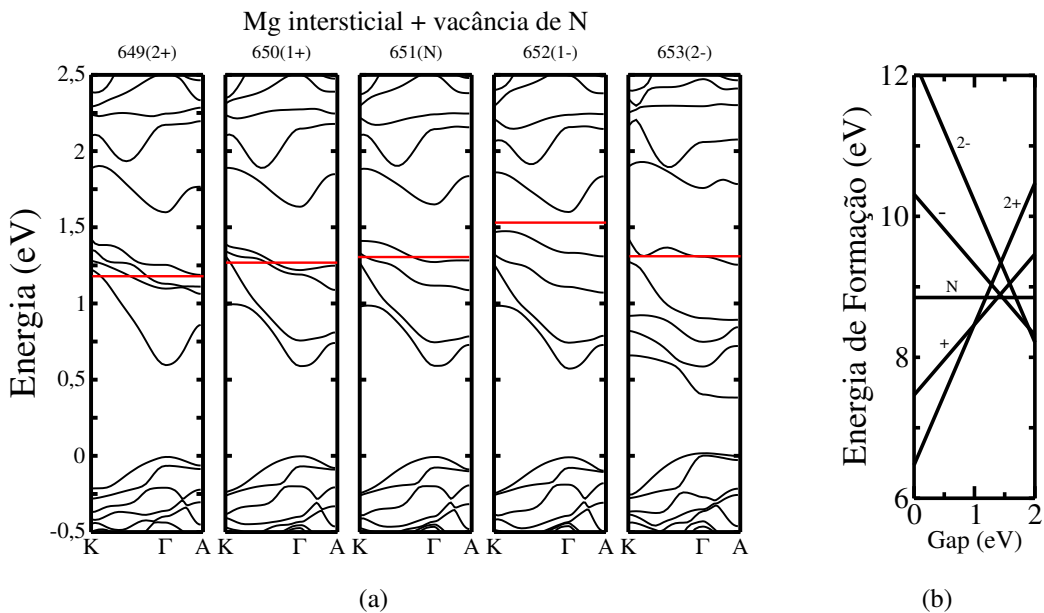


Figura 3.31: a) Estruturas de bandas para os defeitos de carga em defeitos complexos de Mg intersticial + vacância de N e b) energias de formação.

Como retiramos o N que é o átomo receptor, ficamos com um acúmulo eletrônico no sistema

já que os In e o Mg ficam com suas ligações livres e querendo doar elétrons. Para os defeitos de carga, temos que q^{+2} e q^{+1} possuem menores energias de formação, o que está de acordo já que o material tende a perder elétrons.

3.5.3 Defeitos intrínsecos com carga em nanofios

Os cálculos de defeitos de carga foram repetidos também para todas as diferentes estruturas nos nanofios. A vacância de In assim como no *bulk* apresenta ser um material tipo-p, e mesmo com a presença dos defeitos de carga esta estrutura manteve sua característica.

defeito	q^{+2}	q^{+1}	q^0	q^{-1}	q^{-2}
Tipo	p	p	p	p	p

Tabela 3.7: Defeitos de carga tipo-p e tipo-n para a vacância de In.

O defeito de carga neutro q^0 apresenta o nível de fermi presente na banda de valência com a presença de buracos já que foi retirado o átomo de In com valência $4d^{10}5s^25p^1$ e assim temos a falta de elétrons, figura 3.32. Para este defeito temos um nível para a vacância de In presente no meio do *gap*, como no *bulk*, sendo o estado de carga q^{-2} o mais estável dentre os defeitos de carga, porém, ainda sendo um semiconductor tipo-p.

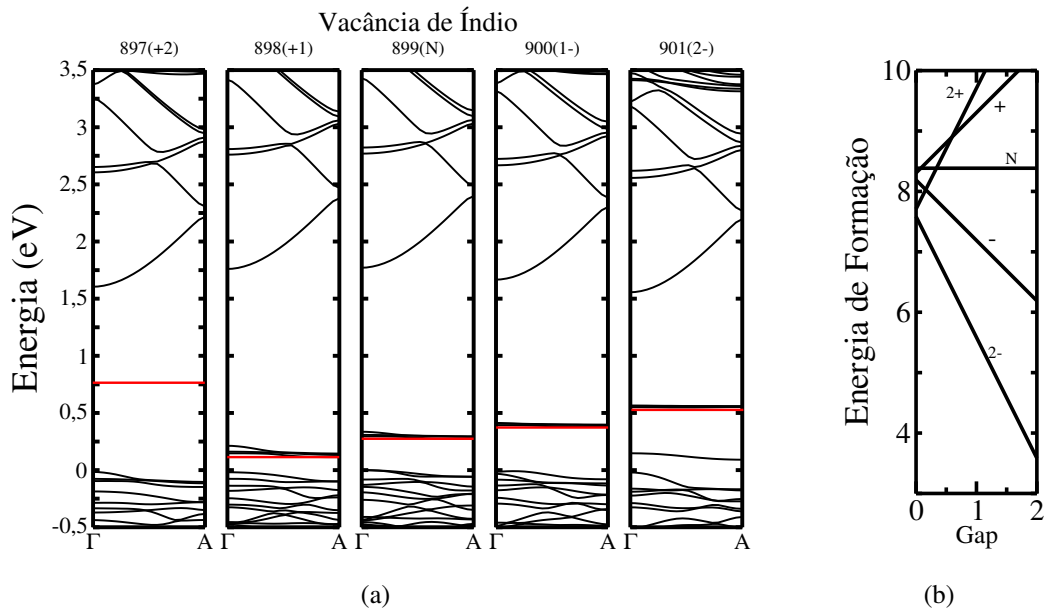


Figura 3.32: a) Estruturas de bandas para os defeitos de carga em defeitos de vacância de In para nanofios de InN e b) energias de formação.

A vacância de N quando neutra apresenta ser tipo-n, com o nível de fermi próximo a banda

de condução. Neste defeito temos o excesso de elétrons livres no sistema, já que os átomos de In doam seus elétrons de valência. Ao construirmos defeitos de carga adicionando mais elétrons no sistema este fica ainda mais tipo n, com o nível de fermi sempre na banda de condução 3.33. Ao retirar elétrons este defeito passa por transições, tornando um semiconductor neutro para o defeito de q^+ , com o nível de fermi presente no meio do *gap*, sendo este o defeito de carga que apresenta maior estabilidade.

defeito	q^{+2}	q^{+1}	q^0	q^{-1}	q^{-2}
Tipo	p	-	n	n	n

Tabela 3.8: Defeitos de carga tipo-p e tipo-n para a vacância de N.

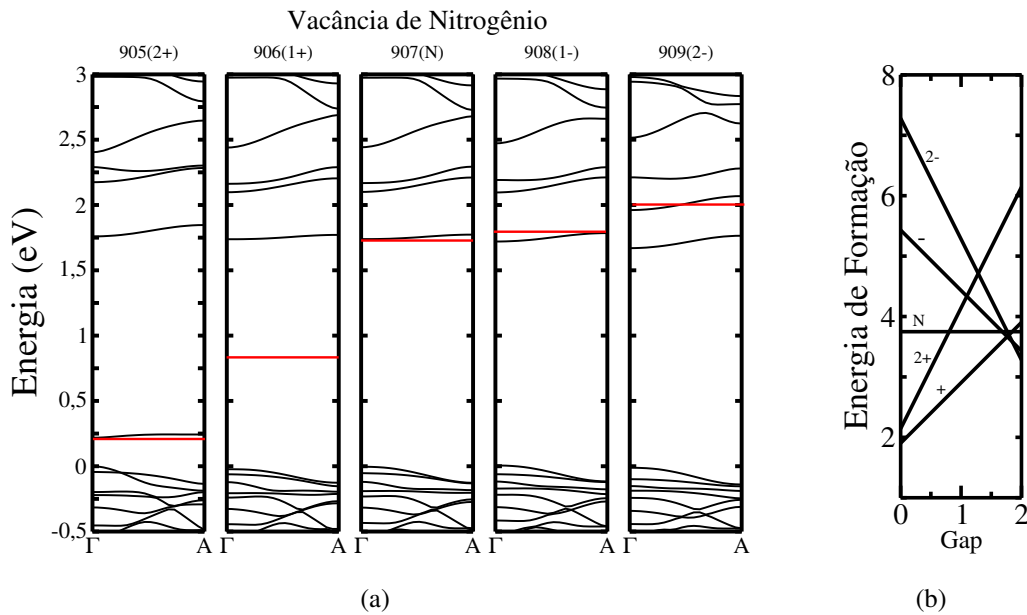


Figura 3.33: a) Estruturas de bandas para os defeitos de carga em defeitos de vacância de N para nanofios de InN e b) energias de formação.

3.5.4 Dopagem com carga em nanofios

O defeito de Mg intersticial apresenta ser um dos mais interessantes entre os estudados. A estrutura sem defeito de carga já aponta ser um material tipo n com o nível de *fermi* presente na banda de condução. Isto ocorre devido aos elétrons livres provenientes do defeito de Mg intersticial. Ao criar defeitos de carga adicionando elétrons no sistema este mantém seu caráter com uma leve alteração no *gap* de energia, mas ainda sendo tipo n.

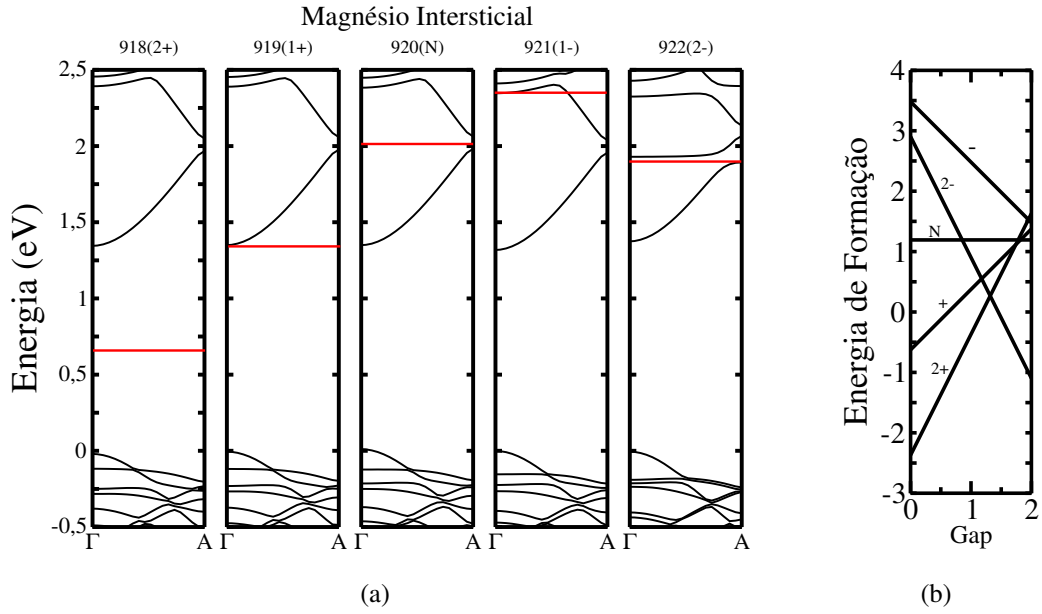


Figura 3.34: a) Estruturas de bandas para os defeitos de carga em defeitos de Mg_i para nanofios de InN e b) energias de formação.

Ao retirar elétrons do sistema este pode se tornar um semiconductor neutro com o nível de fermi presente no meio do *gap*, figura 3.34, e apresentando ainda a menor energia de formação dentre os defeitos em Mg intersticial. Neste defeito as estruturas com menor energia de formação são q^{+2} e q^{-2} e apresentam os maiores valores para o *gap*. Esse efeito também ocorreu para outras estruturas tipo n.

defeito	q^{+2}	q^{+1}	q^0	q^{-1}	q^{-2}
Tipo	-	n	n	n	n

Tabela 3.9: Defeitos de carga tipo-p e tipo-n para Mg intersticial.

Calculando a densidade total de estados para o defeito q^0 temos um grande número de estados na banda de valência, e estados da banda de condução ocupados, figura 3.35. Os níveis da impureza de Mg estão presentes na banda de condução e tem uma maior contribuição das camadas *S* e *P*, o que é esperado já que o Mg possui a camada de valência $3s^2$.

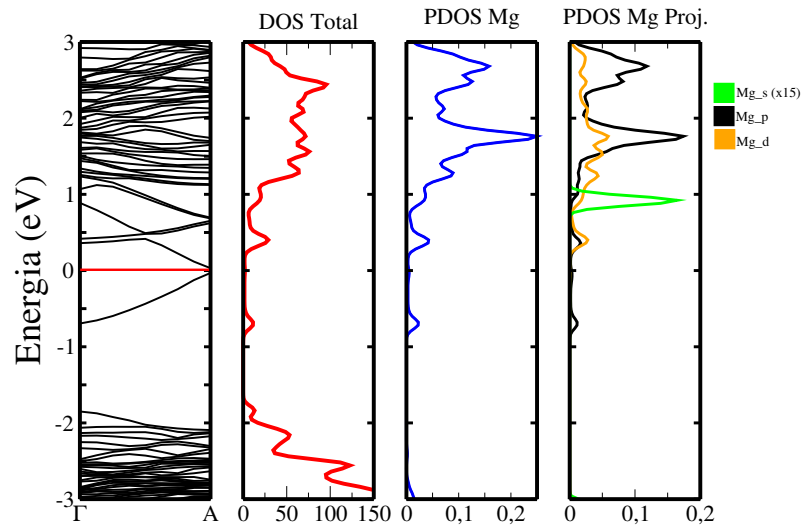


Figura 3.35: Estrutura de bandas para o defeito de Mgi com carga neutra, densidade total de estados, densidade total de estados da impureza de Mg e densidade de estados projetados nos orbitais s, p e d .

Com uma das menores energias de formação e maior estabilidade molecular, o defeito de Mg_{In} se comporta muito bem nos fios assim como no *bulk*. Adicionando um átomo de Mg substitucionalmente no sítio do In, este encontra uma boa aceitação e permanece no sítio após a estrutura otimizada. Este defeito é tipo p em q^0 e retirando mais e^- para os estados q^+ e q^{2+} este mantém sua característica, figura 3.36.

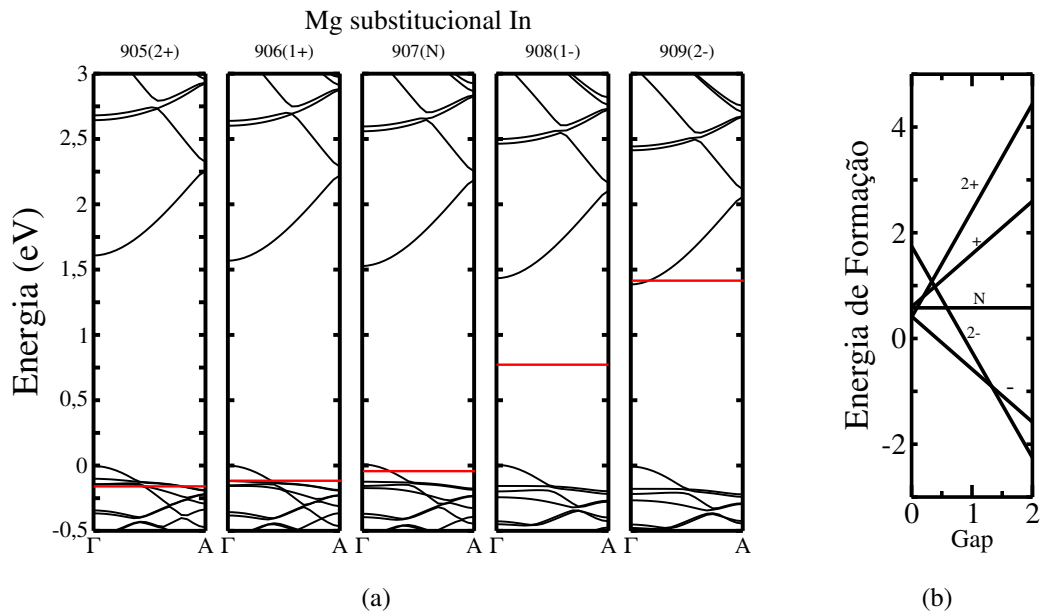


Figura 3.36: Estruturas de bandas para os defeitos de carga em Mg substitucional In e b) energias de formação.

Ao adicionar e^- e completar as ligações pendentes este defeito vai se tornando mais provável de ocorrer, pois apresenta as menores energias de formação para q^- , que é o defeito mais estável tomando em conta o *gap* de aproximadamente 1,5eV não sendo mais um semiconductor tipo-p. Para q^{-2} este defeito se comporta como um metal com níveis ocupados na banda de condução e também com baixa energia de formação. Defeitos tipo-n se mostram mais prováveis que tipo-p.

defeito	q^{+2}	q^{+1}	q^0	q^{-1}	q^{-2}
Tipo	p	p	p	-	n

Tabela 3.10: Defeitos de carga tipo-p e tipo-n para Mg substitucional In.

A densidade de estados para q^0 mostra claramente ser tipo-p. Este possui uma grande concentração de portadores de carga na banda de valência onde também se localizam os níveis para a impureza de Mg substitucional. A contribuição de Mg provém das camadas S e P, figura 3.37.

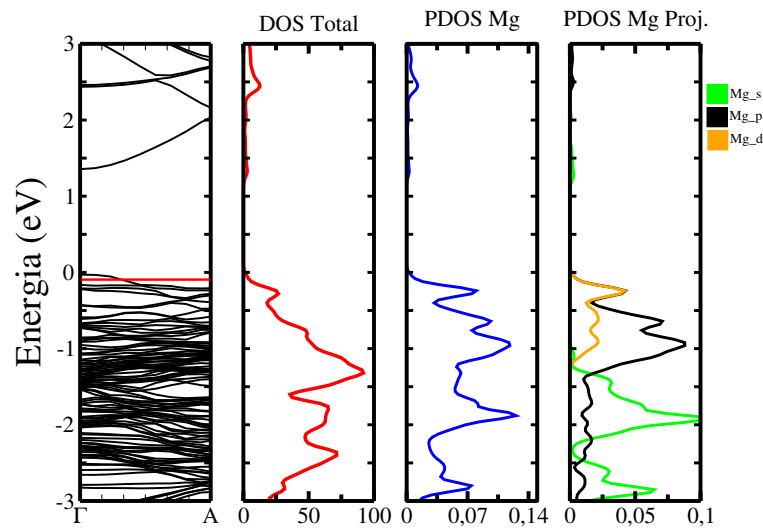


Figura 3.37: Estrutura de bandas para o defeito de Mg substitucional In com carga neutra, densidade total de estados, densidade total de estados da impureza de Mg e densidade de estados projetados nos orbitais *s*, *p* e *d*.

O defeito complexo formado pelo Mg intersticial mais a vacância de N, é um material tipo-n, com o nível de fermi bem próximo a banda de condução e apresentado um nível no meio do *gap* para a vacância de N. Este apresenta um excesso de e^- , e não perde esta característica para os defeitos de carga.

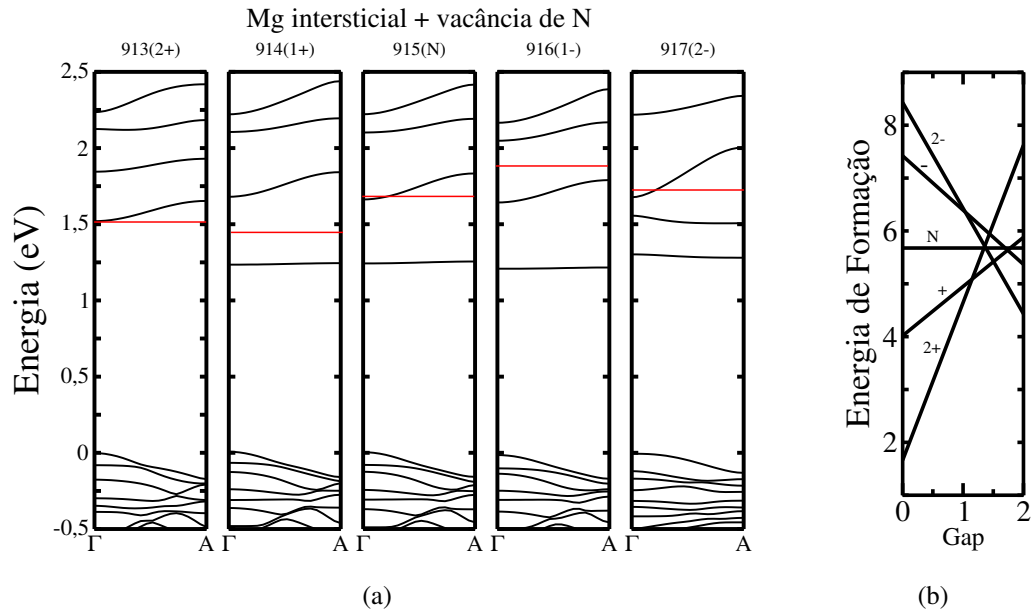


Figura 3.38: Estruturas de bandas para os defeitos de carga em Mg substitucional N e b) energias de formação.

Como possui portadores de carga livres em excesso este defeito apresenta menores energias de formação para os estados de carga q^+ e q^{+2} , porém permanecendo tipo-n. Como esse material possui um acúmulo eletrônico ele tende a perder elétrons mais facilmente, mostrando que os resultados estão de acordo já que o estado q^{+2} é o que apresenta menor energia de formação.

defeito	q^{+2}	q^{+1}	q^0	q^{-1}	q^{-2}
Tipo	n	n	n	n	n

Tabela 3.11: Defeitos de carga tipo-p e tipo-n para o defeito complexo de Mg intersticial + vacância de N.

Uma característica interessante deste defeito é que apresentou um nível para a impureza no meio do *gap*, o que não ocorreu para os outros defeitos. Isso pode ser verificado através da densidade de estados que mostram as contribuições para a impureza de Mg, bem localizada, com uma forte contribuição elétrica nas camadas *S* e *P*, figura 3.39.

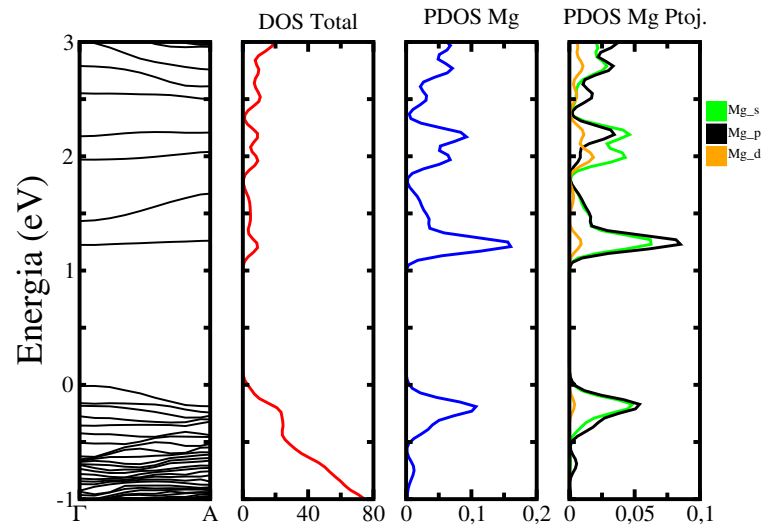


Figura 3.39: Estrutura de bandas para o defeito complexo de Mg intersticial + vacância de N com carga neutra, densidade total de estados, densidade total de estados da impureza de Mg e densidade de estados projetados nos orbitais s, p e d .

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.

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 foi obter as energias de formação(E_{form}) e estruturas eletrônicas 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.

No estudo dos defeitos para o *bulk*, os que apresentam menores energias de formação são a Mg substitucional no sítio do In(Mg_{In}) e Mg intersticial(Mg_i), tipo-p e tipo-n respectivamente. Por possuírem menores energias de formação, estruturas com estes defeitos podem vir a ser produzidos mais facilmente.

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 com a diminuição do 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.

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 material tipo-n.

Com o estudo dos defeitos de carga possível verificar que estruturas tipo p, como vacância de In e Mg_{In} , tendem a ganhar elétrons e apresentaram as menores energias de formação para os estados de carga 1- e 2-. Para as estruturas tipo n, vacância de N, Mg_i e Mg_N que tendem a perder elétrons, as menores energias de formação foram para os estados de carga 1+, 2+.

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.** 99-24 (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] R. Juza, H. Hahn, Z. **Anorg. Allg. Chem.** 239, 282 (1938).
- [12] H.J. Hovel; J.J. Cuomo; **Appl. Phys. Lett.** 20 (1972) 71.
- [13] T. M. Schmidt; R. H. Miwa; P. Venezuela; A. Fazzio; **Phys. Rev. B** 72, 193404 (2005).
- [14] T. M. Schmidt; **Appl. Phys. Lett.** 89, 123117 (2006).
- [15] D. C. Look; H. Lu; W.J. Schaff; J. Jasinski; Z. L. Weber; **Appl. Phys. Lett.** 80,258 (2002).
- [16] T. L. Tansley e R. J. Egan; **Phys. Rev. B** 45, 10942 (1992).
- [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] Ashraful, G. B.; Hashimoto, A.; Yamamoto, A.; **J.Appl. Phys.**, v. 94, n. 51, 2003.
- [30] Martin, G.; Botchkarev, A.; Rockett, A.; **Appl. Phys. Lett.**, N.68, p. 2541 - 2543, 1996.
- [31] Walukiewicz, W.; **Physica E**, p. 300-307, 2004.
- [32] Ivanov, S.V.; Shubina, T.V.; Jmerik, V.N.; **Journal of Crystal Growth**, p. 1â9, 2004.
- [33] O'Leary, S. K.; Foutz, B. E.; Michael Shur, S.; **J. Appl. Phys**, p. 826-829, 1998.
- [34] Inushima, T.; Mamutin, V.V.; Vekshin, V.A.; **Journal of Crystal Growth**, p.481-485, 2001.
- [35] Wakasugi, S.; Sugiura, H.; Shimomura, M.; **Solid State Sciences**, p. 1000-1005, 2007.
- [36] Liliental-Weber, Z.; Jones, R.E.; van Genuchten, H.C.M. **Physica B**, p. 646-649, 2007
- [37] W.Walukiewicz.; **Berkeley lab Research Highlight**, 2006.
- [38] Wang, F.; Xue, C.; Zhuang, H. **Physica E**, p. 664-667, 2008.
- [39] H. Alexander,F. R. N. Nabarro **Elsevier, Amsterdam**, Vol. 7, p. 115. (1986)
- [40] T.M. Schmidt, J.F Justo e A. Fazzio, **Appl.Phys.Lett.** Vol.78, No. 7 p.907. (2000)

APÊNDICE A – Rede Cristalina

Podemos chamar de estrutura cristalina qualquer estrutura cujos átomos estão dispostos regularmente no espaço. Pode-se caracterizar um cristal definindo uma estrutura geométrica e associando um ou mais átomos a cada ponto. Esta estrutura geométrica é conhecida como *rede cristalina* e o conjunto de átomos associados a cada ponto é chamado de *base*. Na figura A.1 temos exemplos das redes cristalinas.

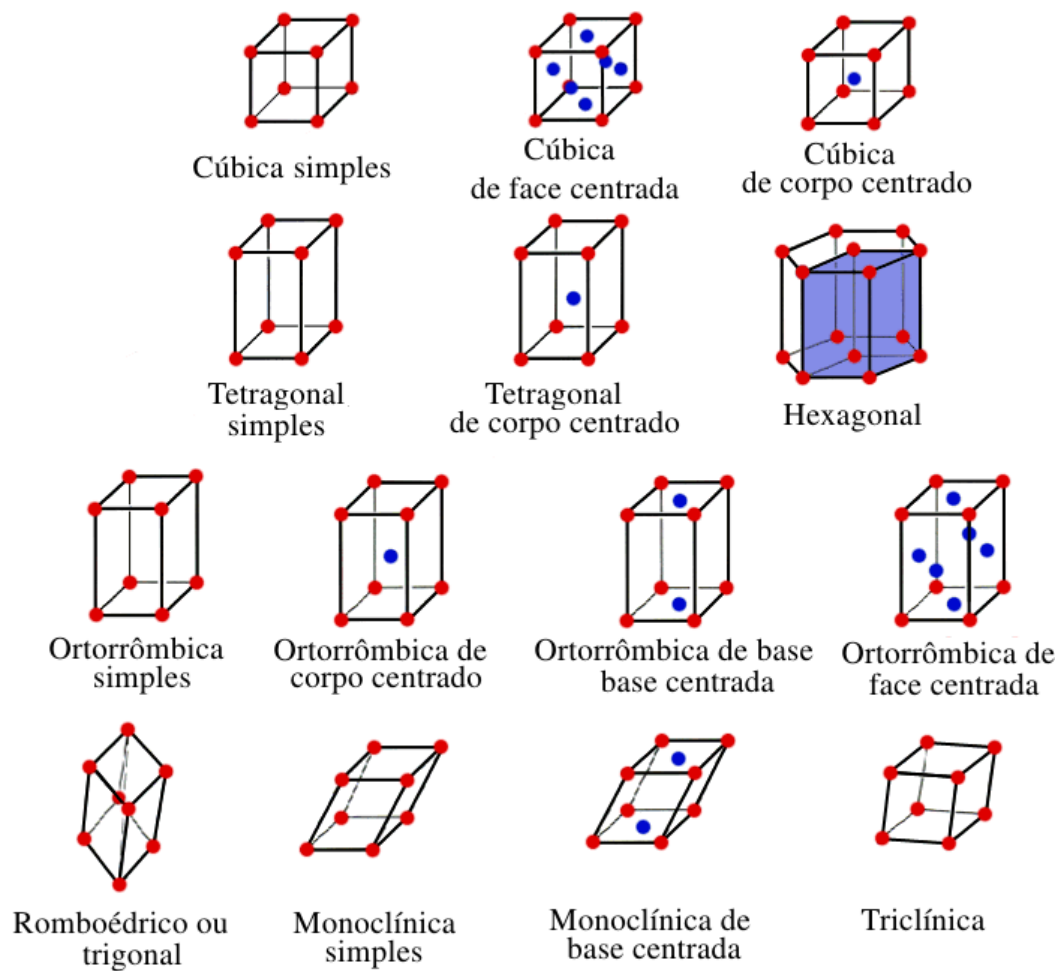


Figura A.1: Redes cristalinas

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:

$$\vec{r}_m = x_m \vec{a} + y_m \vec{b} + z_m \vec{c} \quad (\text{A.1})$$

sendo

$$0 \leq x_m, y_m, z_m \leq 1 \quad (\text{A.2})$$

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 ($2d \sin \theta$), for um número inteiro n de comprimentos de onda λ :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (\text{A.3})$$

sendo d a distância entre dois planos atômicos paralelos e θ o ângulo formado entre o plano e o feixe incidente, figura A.2.

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:

$$f(\vec{r}) = \sum_G f_G e^{i\hat{G}\vec{r}} \quad (\text{A.4})$$

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 espalha-

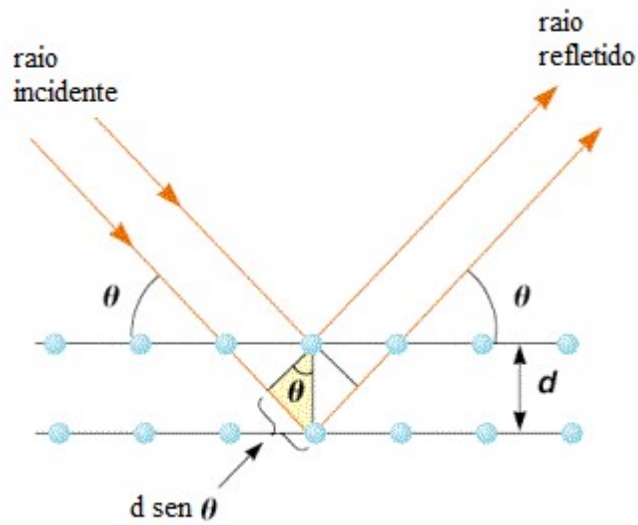


Figura A.2: Efeito de difração

mento de um feixe de raios x. Assim temos:

$$\hat{G} = u\vec{A} + v\vec{B} + w\vec{C} \quad (\text{A.5})$$

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

$$\vec{A} = 2\pi \frac{\vec{b}x\vec{c}}{\vec{a} \cdot \vec{b}x\vec{c}} \quad (\text{A.6})$$

$$\vec{B} = 2\pi \frac{\vec{c}x\vec{a}}{\vec{a} \cdot \vec{b}x\vec{c}} \quad (\text{A.7})$$

$$\vec{C} = 2\pi \frac{\vec{a}x\vec{b}}{\vec{a} \cdot \vec{b}x\vec{c}} \quad (\text{A.8})$$

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

APÊNDICE B – Potenciais químicos

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.

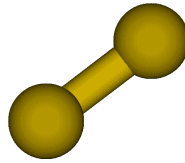


Figura B.1: Molécula de N_2 , após a estrutura otimiza com $d = 0,12$ nm .

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 B.2. Com a otimização da estrutura encontramos um mínimo de energia, e parâmetros de rede $a = 3.32$ Å e $c = 1.51$ Å,.

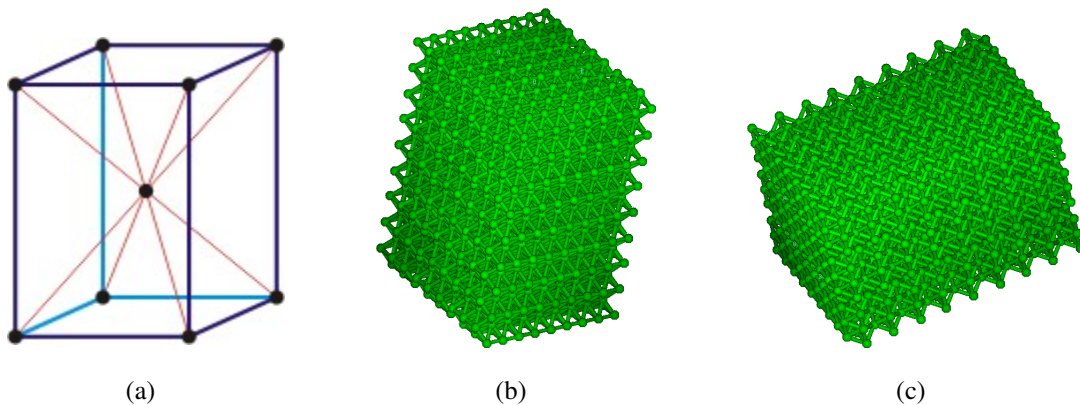


Figura B.2: a) Estrutura tetragonal e b) *Bulk* de índio metálico após a estrutura otimizada.

Para o cálculo do potencial químico do magnésio, foi montado um *bulk* de magnésio metálico, na forma hexagonal wurtzita que apresenta mais estabilidade, figura B.3. Após a relaxação

da estrutura, foi obtido o mínimo de energia para os parâmetros de rede $a = 3.22 \text{ \AA}$ e $c = 1.55 \text{ \AA}$.

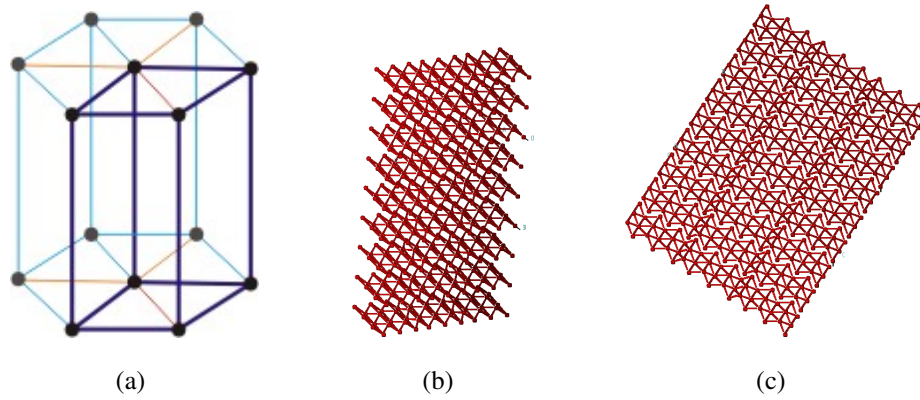


Figura B.3: a) Estrutura hexagonal e b) *Bulk* de magnésio metálico após a estrutura relaxada.

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

$$\mu = \frac{E_T}{n_i}. \quad (\text{B.1})$$

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 B.1.

Estrutura	N_2	In^{Met}	Mg^{Met}
$\mu \text{ (eV)}$	-7,14	-2,57	-1,51

Tabela B.1: Potenciais químicos para as estruturas de N_2 , In_{Met} e Mg_{Met} .