

Subênia Karine de Medeiros

*Sistemas Nanoestruturados:  
Heteroestruturas Quasi-Periódicas de  
Nitretos e Cálculos Ab initio em Polimorfos  
CaCO<sub>3</sub>*

Natal – RN

Junho / 2007

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Subênia Karine de Medeiros

*Sistemas Nanoestruturados:  
Heteroestruturas Quasi-Periódicas de  
Nitretos e Cálculos Ab initio em Polimorfos  
CaCO<sub>3</sub>*

Tese submetida ao Departamento de Física  
da Universidade Federal do Rio Grande do  
Norte como parte dos requisitos para a  
obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador:

Prof. Dr. Eudenilson Lins de Albuquerque

Co-orientador:

Prof. Dr. Valder Nogueira Freire

DEPARTAMENTO DE FÍSICA TEÓRICA E EXPERIMENTAL  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

Natal – RN

Junho / 2007

*Dedico esta tese a minha mãe,  
Maria Suzete da Silva, que criou-me sob a luz de Deus,  
estando ao meu lado em toda a minha caminhada profissional.*

# Agradecimentos

Em toda a minha caminhada profissional fui acompanhada por pessoas, enviadas por Deus, que me ajudaram a transpor os eventuais obstáculos necessários para alcançarmos o objetivo desejado. Dentre essas muitas pessoas, gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos a todas que declaro a seguir:

- Professor Doutor Eudenilson Lins de Albuquerque, pela dedicação em orientar-me profissionalmente durante todos esses anos, com tanto zelo e compreensão.

- Professor Doutor Valder Nogueira Freire, por tão grande apreço em guiar-me na carreira científica.

- Professor Doutor Ewerton Wagner dos Santos Caetano, pela colaboração e orientação relacionada ao programa computacional CASTEP.

- A todos os professores que, nestes 9 anos de aprendizado, me ensinaram a base do conhecimento que sustenta minha formação em física.

- Todos os funcionários dos departamentos de pós-graduação das Universidades Federais do Ceará e do Rio Grande do Norte, pela ajuda burocrática em minha formação.

- Aos meus "irmãos" de grupo, Erlânia, Bruna, Fábio, Carlos e Paulo. E meus companheiros no Labinit, Sérgio, Marcelo, Eveline e, em especial, meu amigo e colaborador Maia Jr.

- E, por fim, a minha irmã Jusciane, pela lealdade em amizade durante todos os momentos, ajudando-me a conseguir serenidade e confiança nos meus objetivos.

# Resumo

As propriedades físicas e o espectro de excitações em materiais óxidos e semicondutores são apresentados neste trabalho, composto primeiramente por um estudo sobre o confinamento de fonons ópticos em sistemas artificiais baseados em nitretos III-V, crescidos periodicamente e quasi-periodicamente. A segunda parte deste trabalho descreve cálculos de primeiros princípios realizados para a obtenção de propriedades optoeletrônicas em cristais de Óxido de Cálcio (CaO) e Carbonato de Cálcio (CaCO<sub>3</sub>). Para as super-redes periódicas e quasi-periódicas apresentamos aqui algumas propriedades dinâmicas relacionadas a fonons ópticos (de volume e de superfície) confinados obtidos através de teorias simples como o modelo do dielétrico contínuo e a utilização de técnicas como a aproximação da matriz transferência. O caráter de localização dos modos de fonons ópticos confinados, a magnitude das bandas no espectro e a lei de escalas dessas estruturas como função do número de geração das sequências substitucionais são apresentadas. Os cálculos *ab initio* foram realizados utilizando o software CASTEP (Cambridge Sequential Total Energy Package) baseados nos métodos de pseudopotenciais tipo *ultrasoft* e na teoria do funcional de densidade (DFT). Foram efetuadas duas diferentes otimizações de geometria para os cristais de CaO e para os três polimorfos do CaCO<sub>3</sub>, segundo as aproximações LDA (aproximação de densidade local) e GGA (aproximação do gradiente generalizado), determinando propriedades como parâmetros de rede, tamanho das ligações entre os átomos, densidade de elétrons, estrutura de bandas de energia, densidade de estados eletrônica, massas efetivas dos portadores elétron e buraco, além de propriedades ópticas como constante dielétrica, absorção, reflectividade, condutividade e índice de refração do cristal. Estes dados serão utilizados na realização de estudos sobre o confinamento de excitons em pontos quânticos esféricos Si@CaCO<sub>3</sub> e CaCO<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> e nanopartículas ocas de carbonato de cálcio, e na investigação do espectro de luminescência do cristal de CaCO<sub>3</sub>.

# Abstract

The physical properties and the excitations spectrum in oxides and semiconductors materials are presented in this work, whose the first part presents a study on the confinement of optical phonons in artificial systems based on III-V nitrides, grown in periodic and quasiperiodic forms. The second part of this work describes the *Ab initio* calculations which were carried out to obtain the optoelectronic properties of Calcium Oxide (CaO) and Calcium Carbonate (CaCO<sub>3</sub>) crystals. For periodic and quasi-periodic superlattices, we present some dynamical properties related to confined optical phonons (bulk and surface), obtained through simple theories, such as the dielectric continuous model, and using techniques such as the transfer-matrix method. The localization character of confined optical phonon modes, the magnitude of the bands in the spectrum and the power laws of these structures are presented as functions of the generation number of sequence. The *ab initio* calculations have been carried out using the CASTEP software (Cambridge Total Sequential Energy Package), and they were based on *ultrasoft*-like pseudopotentials and Density Functional Theory (DFT). Two different geometry optimizations have been effectuated for CaO crystals and CaCO<sub>3</sub> polymorphs, according to LDA (local density approximation) and GGA (generalized gradient approximation) approaches, determining several properties, *e. g.* lattice parameters, bond length, electrons density, energy band structures, electrons density of states, effective masses and optical properties, such as dielectric constant, absorption, reflectivity, conductivity and refractive index. Those results were employed to investigate the confinement of excitons in spherical Si@CaCO<sub>3</sub> and CaCO<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> quantum dots and in calcium carbonate nanoparticles, and were also employed in investigations of the photoluminescence spectra of CaCO<sub>3</sub> crystal.

# Sumário

Lista de Figuras	p. ix
Lista de Tabelas	p. xx
<b>1 Introdução</b>	p. 21
<b>2 Confinamento de Fonons Ópticos em Heteroestruturas Periódicas AlN/GaN</b>	p. 30
2.1 Confinamento de Fonons Ópticos . . . . .	p. 31
2.1.1 Cadeia Linear . . . . .	p. 31
2.1.2 Sólido Cristalino . . . . .	p. 32
2.1.3 Teorema de Bloch . . . . .	p. 37
2.1.4 Modelo de Loudon . . . . .	p. 42
2.1.5 Hamiltoniano de Interação de Fröhlich . . . . .	p. 46
2.2 Fonons de Superfície . . . . .	p. 47
2.3 Super-redes Periódicas . . . . .	p. 50
2.3.1 Super-rede Periódica Semi-infinita . . . . .	p. 54
2.3.2 Super-rede Periódica Finita . . . . .	p. 63
<b>3 Confinamento de Fonons Ópticos em Heteroestruturas Quasi-Periódicas AlN/GaN</b>	p. 70
3.1 Sequência de Fibonacci . . . . .	p. 71
3.2 Sequência de <i>Thue-Morse</i> . . . . .	p. 72
3.3 Sequência de Período Duplo . . . . .	p. 73

3.4	Super-redes Quasi-Periódicas . . . . .	p. 74
<b>4</b>	<b>O problema de muitos corpos e a Teoria de cálculos <i>Ab initio</i></b>	<b>p. 86</b>
4.1	Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	p. 86
4.2	Teoria do Funcional da Densidade . . . . .	p. 88
4.2.1	Teorema Hohenberg-Kohn . . . . .	p. 89
4.2.2	Equações de Kohn-Sham . . . . .	p. 90
4.2.3	Aproximação de Densidade Local (LDA) . . . . .	p. 92
4.2.4	Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) . . . . .	p. 94
4.2.5	Método de Ondas Planas . . . . .	p. 94
4.2.6	Discretização do espaço dos $\vec{k}$ . . . . .	p. 95
4.3	Pseudopotenciais . . . . .	p. 95
4.4	Propriedades Ópticas em Cristais . . . . .	p. 97
<b>5</b>	<b>Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Ópticas do CaO</b>	<b>p. 100</b>
5.1	Otimização da Geometria . . . . .	p. 101
5.2	Resultados das Propriedades Estruturais . . . . .	p. 101
5.3	Resultados das Propriedades Eletrônicas e Ópticas . . . . .	p. 102
<b>6</b>	<b>Propriedades Estruturais e Optoeletrônicas dos Polimorfos do CaCO<sub>3</sub></b>	<b>p. 113</b>
6.1	Estrutura Cristalina do CaCO <sub>3</sub> . . . . .	p. 114
6.2	Otimização da Geometria . . . . .	p. 117
6.2.1	Calcita . . . . .	p. 118
6.2.2	Aragonita . . . . .	p. 123
6.2.3	Vaterita . . . . .	p. 128
6.2.4	Estudo comparativo entre os três polimorfos do CaCO <sub>3</sub> . . . . .	p. 135
6.3	Propriedades Eletrônicas . . . . .	p. 137
6.3.1	Calcita . . . . .	p. 137

6.3.2	Aragonita . . . . .	p. 146
6.3.3	Vaterita . . . . .	p. 155
6.4	Propriedades Ópticas . . . . .	p. 163
6.4.1	Calcita . . . . .	p. 163
6.4.2	Aragonita . . . . .	p. 172
6.4.3	Vaterita . . . . .	p. 180
<b>7</b>	<b>Conclusões e Perspectivas Futuras</b>	<b>p. 188</b>
	<b>Artigos Publicados</b>	<b>p. 195</b>
	<b>Referências</b>	<b>p. 196</b>

# Lista de Figuras

1	Classificação dos tipos de materiais com relação a concentração de portadores. [1] . . . . .	p. 23
2	Esquema de bandas eletrônicas para um semicondutor numa temperatura de zero absoluto. Aqui, todos os estados na banda de valência estão ocupados e todos os estados na banda de condução estão vazios, isto significa que a condutividade do material é nula. Quando a temperatura sobe, elétrons são termicamente excitados da banda de valência para a banda de condução. . . . .	p. 24
3	Absorção óptica em um material isolante a uma temperatura de zero absoluto. (a) mostra um processo de absorção direta e (b) um processo de absorção indireta. . . . .	p. 25
4	Estrutura típica de um molusco (adaptada por Zaremba et al. [3]) . . .	p. 26
5	Cadeia linear diatômica. . . . .	p. 31
6	Descrição dos modos normais de vibração numa cadeia linear diatômica. [36] . . . . .	p. 33
7	Célula unitária de um cristal de NaCl . . . . .	p. 34
8	Construção de uma célula primitiva de Wigner-Seitz . . . . .	p. 34
9	Representação esquemática das 14 redes de Bravais . . . . .	p. 35
10	Esquema de formação dos índices de Miller . . . . .	p. 36
11	Representação da primeira zona de Brillouin para: (a) uma rede cúbica simples, (b) um diamante, estrutura típica <i>zinc-blend</i> , e (c) uma estrutura <i>würtzite</i> hexagonal. . . . .	p. 37
12	Relação de dispersão dos fonons na direção [111] para o Germânio Ge a uma temperatura de 80K. [40] . . . . .	p. 41

13	Gráfico da Função Dielétrica como função da frequência reduzida $\omega/\omega_{TO}$ . [41] . . . . .	p. 42
14	Célula unitária do ZnS. Estrutura cristalina tipo <i>zincblend</i> . . . . .	p. 43
15	Célula unitária do ZnS. Estrutura cristalina tipo <i>würtzite</i> . . . . .	p. 44
16	Estrutura de uma tricamada semicondutora. Os meios A e C são assumidos como sendo o vácuo ou a safira, enquanto o meio B é formado pelo Nitreto de Gálio (GaN) ou Nitreto de Alumínio (AlN). . . . .	p. 47
17	Curva de dispersão com relação a frequência reduzida e o vetor de onda $q_x$ para uma estrutura tipo filme fino formada pelo GaN e o vácuo, com $L = 20$ nm. [46] . . . . .	p. 51
18	Diagrama esquemático de uma super-rede periódica binária AB e das bandas de energia, mostrando as regiões de confinamento de elétrons ou buracos (linhas tracejadas) em uma super-rede binária. Também são mostrados os <i>band offset</i> da banda de valência ( $\Delta E_v$ ) e de condução ( $\Delta E_c$ )	p. 52
19	Ilustração esquemática de uma super-rede tipo <i>nipi</i> de período $L$ . . . . .	p. 53
20	Cargas associadas com o átomo de Silício dopado com Arsênio e Boro, formando um semicondutor tipo $n$ e tipo $p$ , respectivamente. . . . .	p. 55
21	Ilustração esquemática de uma super-rede semi-infinita substrato/ AlN/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ / GaN/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ / ... . . . . .	p. 56
22	Espectro de fonons ópticos para uma super-rede semi-infinita tipo substrato/ AlN/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ / GaN/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ / ..., como função do fator para pequenas dimensões $q_x d_A$ . A linha sólida é definida por $\omega = cq_x$ . Aqui, $d_A = 40$ nm, $d_B = 20$ nm e $d_C = 60$ nm. Adotamos $x = 0.15$ e o substrato como sendo o vácuo. . . . .	p. 60
23	Espectro de fonons ópticos para uma super-rede semi-infinita tipo substrato/ AlN/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ / GaN/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ / ..., como função do fator para pequenas dimensões $q_x d_A$ . A linha sólida é definida por $\omega = cq_x$ . Aqui, $d_A = 20$ nm, $d_B = 20$ nm e $d_C = 60$ nm. Adotamos $x = 0.15$ e o substrato como sendo o vácuo. . . . .	p. 61
24	Ilustração esquemática de uma super-rede finita substrato/ AlN/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ / GaN/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ / .../ AlN/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ / GaN/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ / substrato.	p. 63

25	Espectro de fonons ópticos para uma super-rede finita tipo substrato/ AlN/ Al <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> N/ GaN/ Al <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> N/ GaN/ .../ substrato, como função do fator para pequenas dimensões $q_x d_A$ . A linha sólida é definida por $\omega = cq_x$ . Aqui, $d_A = 40$ nm, $d_B = 20$ nm e $d_C = 60$ nm. Adotamos $x =$ $0.15$ e o substrato como sendo o vácuo, $\epsilon_S = \epsilon_V = 1.00$ . . . . .	p. 67
26	Espectro de fonons ópticos para uma super-rede finita tipo substrato/ AlN/ Al <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> N/ GaN/ Al <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> N/ GaN/ .../ substrato, como função do fator para pequenas dimensões $q_x d_A$ . A linha sólida é definida por $\omega = cq_x$ . Aqui, $d_A = 20$ nm, $d_B = 20$ nm e $d_C = 60$ nm. Adotamos $x =$ $0.15$ e o substrato como sendo o vácuo. . . . .	p. 68
27	Blocos de construção com espessuras $a$ e $b$ , usados para a formação de uma super-rede quasi-periódica. . . . .	p. 71
28	Ilustração esquemática de uma estrutura quasi-periódica usando a sequência de Fibonacci. . . . .	p. 72
29	Ilustração esquemática de uma estrutura quasi-periódica usando a sequência de <i>Thue-Morse</i> . . . . .	p. 73
30	Ilustração esquemática de uma estrutura quasi-periódica usando a sequência de Período Duplo. . . . .	p. 74
31	Espectro de fonons ópticos para uma super-rede quasi-periódica seguindo a quinta geração da sequência FB. O gráfico interno corresponde a quarta geração da sequência, e é uma indicação qualitativa do aspecto fractal do espectro. Foi considerado aqui uma espessura de 5 nm para ambos os meios AlN e GaN. . . . .	p. 80
32	Espectro de fonons ópticos para uma super-rede quasi-periódica seguindo a quarta geração da sequência TM. O gráfico interno corresponde a ter- ceira geração desta sequência. . . . .	p. 81
33	Espectro de fonons ópticos para uma super-rede quasi-periódica seguindo a terceira geração da sequência PD. O gráfico interno corresponde ao espectro para o caso periódico, que representa a primeira geração desta sequência. . . . .	p. 82

- 34 Propriedade de localização dos modos de fonons ópticos na sequência FB. Os índices acima das figuras geométricas, indicam a geração para todos os pontos abaixo deles. A linha sólida representa um *fit* linear. Os coeficientes dos *fits* lineares são dados na Tabela 3, junto com os valores de cada vetor de onda. . . . . p. 83
- 35 Propriedade de localização dos modos de fonons ópticos na sequência TM. Os índices acima das figuras geométricas, indicam a geração para todos os pontos abaixo deles. A linha sólida representa um *fit* linear. Os coeficientes dos *fits* lineares são dados na Tabela 3, junto com os valores de cada vetor de onda. . . . . p. 84
- 36 Propriedade de localização dos modos de fonons ópticos na sequência PD. Os índices acima das figuras geométricas, indicam a geração para todos os pontos abaixo deles. A linha sólida representa um *fit* linear. Os coeficientes dos *fits* lineares são dados na Tabela 3, junto com os valores de cada vetor de onda. . . . . p. 85
- 37 Comparação entre a função de onda de um potencial Coulombiano do núcleo (linha azul) e a função de onda para o pseudopotencial (linha vermelha). . . . . p. 97
- 38 Estrutura cristalina cúbica de um cristal de CaO (a) célula unitária, (b) célula primitiva. Os átomos de cálcio (verdes) , e os átomos de oxigênio (vermelhas). . . . . p. 102
- 39 Estrutura de bandas e a densidade de estados total (lado direito do gráfico) do CaO calculadas através das aproximações LDA (linhas tracejadas em vermelho) e GGA (linhas sólidas em preto). A região limitada pelas linhas pontilhadas em azul, foi enfatizada na Figura 40. . . . . p. 105
- 40 *Gap* de energia da estrutura de bandas do CaO calculada através das aproximações LDA e GGA. O lado direito da figura representa a densidade de estados total na região do *gap*. . . . . p. 106
- 41 *Zoom* na banda de valência do CaO entre -2,0 e 0,0 eV, calculada através da aproximação GGA. O lado direito da figura representa a densidade de estados total na região da banda de valência. . . . . p. 107

- 42 *Zoom* na banda de condução do CaO entre 3,0 e 9,0 eV, calculada através da aproximação GGA. O lado direito da figura representa a densidade de estados total na região da banda de condução. . . . . p. 108
- 43 Densidade de estados parcial para o cálculo do CaO na aproximação GGA para os orbitais *s* (linhas azuis), *p* (linhas vermelhas) e *d* (linhas verdes) separadamente. O gráfico inferior nos mostra a densidade completa para todos os orbitais, além da densidade de estados total (linha preta tracejada).p. 109
- 44 Comparação entre os resultados obtidos para a densidade de estados parcial do CaO utilizando ambas as aproximações em cada orbital. O gráfico inferior nos mostra a densidade completa total para os dois métodos LDA (linha vermelha tracejada) e GGA (linha preta sólida). . . . . p. 110
- 45 Espectro de Absorção e Reflectividade do CaO nas aproximações LDA (linhas tracejada vermelha) e GGA (linha sólida preta). . . . . p. 111
- 46 Função dielétrica, parte real (linha em azul) e imaginária (linha em vermelho), do CaO. Os resultados foram obtidos usando as aproximações LDA (linhas tracejadas) e GGA (linhas sólidas). . . . . p. 112
- 47 Célula unitária hexagonal da calcita (a), e a célula primitiva romboédrica/trigonal (b). As bolinhas verdes, vermelhas e cinzas representam os átomos de cálcio, oxigênio e carbono, respectivamente. O eixo de cristalografia *c* coincide com o eixo cartesiano *z*. . . . . p. 115
- 48 Célula unitária ortorrômbica da aragonita. As bolinhas verdes, vermelhas e cinzas representam os átomos de cálcio, oxigênio e carbono, respectivamente. O eixo de cristalografia *c* coincide com o eixo cartesiano *z*. . . . . p. 116
- 49 Célula unitária ortorrômbica da vaterita proposta por Wyckoff [124] (a), e a célula unitária hexagonal proposta por Meyer [118] (b). . . . . p. 117
- 50 Convergência na energia para o cálculo LDA da calcita. . . . . p. 119
- 51 Convergências logarítmicas na variação da energia (eV/átomo, linhas em azul), deslocamento atômico máximo (Å, linhas em vermelho), força máxima (eV/Å, linhas em violeta) e tensão máxima (GPa, linhas em verde) para o cálculo LDA da calcita. . . . . p. 120
- 52 Convergência na energia para o cálculo PBE da calcita. . . . . p. 121

- 53 Convergências logarítmicas na variação da energia (eV/átomo, linhas em azul), deslocamento atômico máximo ( $\text{\AA}$ , linhas em vermelho), força máxima (eV/ $\text{\AA}$ , linhas em violeta) e tensão máxima (GPa, linhas em verde) para o cálculo PBE da calcita. . . . . p. 122
- 54 Convergência na energia para o cálculo LDA da aragonita. . . . . p. 124
- 55 Convergências logarítmicas na variação da energia (eV/átomo, linhas em azul), deslocamento atômico máximo ( $\text{\AA}$ , linhas em vermelho), força máxima (eV/ $\text{\AA}$ , linhas em violeta) e tensão máxima (GPa, linhas em verde) para o cálculo LDA da aragonita. . . . . p. 125
- 56 Convergência na energia para o cálculo PBE da aragonita. . . . . p. 126
- 57 Convergências logarítmicas na variação da energia (eV/átomo, linhas em azul), deslocamento atômico máximo ( $\text{\AA}$ , linhas em vermelho), força máxima (eV/ $\text{\AA}$ , linhas em violeta) e tensão máxima (GPa, linhas em verde) para o cálculo PBE da aragonita. . . . . p. 127
- 58 Convergência na energia para o cálculo LDA da vaterita. . . . . p. 129
- 59 Convergências logarítmicas na variação da energia (eV/átomo, linhas em azul), deslocamento atômico máximo ( $\text{\AA}$ , linhas em vermelho), força máxima (eV/ $\text{\AA}$ , linhas em violeta) e tensão máxima (GPa, linhas em verde) para o cálculo LDA da vaterita. . . . . p. 130
- 60 Convergência na energia para o cálculo PBE da vaterita. . . . . p. 131
- 61 Convergências logarítmicas na variação da energia (eV/átomo, linhas em azul), deslocamento atômico máximo ( $\text{\AA}$ , linhas em vermelho), força máxima (eV/ $\text{\AA}$ , linhas em violeta) e tensão máxima (GPa, linhas em verde) para o cálculo PBE da vaterita. . . . . p. 132
- 62 Célula unitária ortorrômbica da vaterita mostrando um arranjo perpendicular dos íons carbonatos com relação ao plano  $ab$  (a), e a célula depois da otimização DFT-PBE (b). . . . . p. 134
- 63 Cálculo das variações no comprimento das ligações C-O com o uma variação de 10% no volume (para mais e para menos) das células dos três polimorfos. Calcita (gráfico inferior), aragonita (gráfico ao meio) e vaterita (gráfico superior). . . . . p. 136

- 64 Estrutura de bandas de energia completa da calcita ao longo das direções de alta-simetria definidas pelos pontos  $A(0,5; 0,0; 0,0)$ ;  $\Gamma(0,0; 0,0; 0,0)$ ;  $Z(0,5; 0,5; 0,5)$  e  $D(0,5; 0,5; 0,0)$  na zona de Brillouin (lado esquerdo da figura) e densidade de estados total (lado direito da figura), calculadas com a aproximação LDA (linhas vermelhas tracejadas) e PBE (linhas pretas sólidas). . . . . p. 139
- 65 Banda de valência da calcita (lado esquerdo da figura) e densidade de estados total para a aproximação PBE. . . . . p. 140
- 66 Banda de condução da calcita (lado esquerdo da figura) e densidade de estados total (lado direito da figura), calculadas com a aproximação PBE. p. 141
- 67 Estrutura de bandas de energia da calcita para um menor intervalo de energia (lado esquerdo da figura) e densidade de estados total para a aproximação PBE. . . . . p. 142
- 68 Comparação entre os resultados obtidos para a densidade de estados parcial da calcita utilizando as duas aproximações em cada orbital. O gráfico inferior nos mostra a densidade completa total para os dois métodos LDA (linha vermelha tracejada) e PBE (linha preta sólida). . . . . p. 143
- 69 Densidade de estados parcial para a calcita na aproximação PBE para os orbitais  $s$  (linhas azuis),  $p$  (linhas vermelhas) e  $d$  (linhas verdes) em cada átomo separadamente. O gráfico inferior nos mostra a densidade completa para todos os orbitais, além da densidade de estados total (linha preta tracejada). . . . . p. 144
- 70 Planos de corte de densidade eletrônica calculados com o funcional PBE. p. 145
- 71 Estrutura de bandas de energia da aragonita ao longo das direções de alta-simetria definidas pelos pontos  $R(-0,5; 0,5; 0,5)$ ;  $X(0,0; 0,5; 0,0)$ ;  $\Gamma(0,0; 0,0; 0,0)$ ;  $Z(0,0; 0,0; 0,5)$ ;  $T(-0,5; 0,0; 0,5)$ ;  $Y(-0,5; 0,5; 0,0)$ ;  $S(-0,5; 0,5; 0,0)$ ;  $U(0,0; 0,5; 0,5)$  na zona de Brillouin (lado direito da figura) e densidade de estados total (lado esquerdo da figura), calculadas com a aproximação LDA (linhas vermelhas tracejadas) e PBE (linhas pretas sólidas). . . . . p. 148
- 72 Estrutura de bandas de energia da aragonita calculada com o funcional PBE num intervalo de energia de -4 eV a 8 eV (lado esquerdo da figura) e densidade de estados total (lado direito da figura). . . . . p. 149

- 73 Banda de valência e densidade de estados total da aragonita para a aproximação PBE. . . . . p. 150
- 74 Banda de condução e densidade de estados total da aragonita para a aproximação PBE. . . . . p. 151
- 75 Densidade de estados parcial para o cálculo da aragonita na aproximação PBE para os orbitais  $s$  (linhas azuis),  $p$  (linhas vermelhas) e  $d$  (linhas verdes) em cada átomo separadamente. O gráfico inferior nos mostra a densidade completa para todos os orbitais, além da densidade de estados total (linha preta tracejada). . . . . p. 152
- 76 Comparação entre os resultados obtidos para a densidade de estados parcial da aragonita utilizando as duas aproximações em cada orbital. O gráfico inferior nos mostra a densidade completa total para os dois métodos LDA (linha vermelha tracejada) e PBE (linha preta sólida). . . p. 153
- 77 Planos de corte de densidade eletrônica calculados com o funcional PBE. p. 154
- 78 Estrutura de bandas de energia da vaterita ao longo das direções de alta-simetria definidas pelos pontos  $R(-0,5; 0,5; 0,5)$ ;  $X(0,0; 0,5; 0,0)$ ;  $\Gamma(0,0; 0,0; 0,0)$ ;  $Z(0,0; 0,0; 0,5)$ ;  $T(-0,5; 0,0; 0,5)$ ;  $Y(-0,5; 0,5; 0,0)$ ;  $S(-0,5; 0,5; 0,0)$ ;  $U(0,0; 0,5; 0,5)$  na zona de Brillouin (lado direito da figura) e densidade de estados total (lado esquerdo da figura), calculadas com a aproximação LDA (linhas vermelhas tracejadas) e PBE (linhas pretas sólidas). . . . . p. 156
- 79 Estrutura de bandas de energia da vaterita calculada com o funcional PBE num intervalo de energia de -3 eV a 7 eV (lado esquerdo da figura) e densidade de estados total (lado direito da figura). . . . . p. 157
- 80 Banda de valência e densidade de estados total da vaterita para a aproximação PBE. . . . . p. 158
- 81 Banda de condução e densidade de estados total da vaterita para a aproximação PBE. . . . . p. 159

- 82 Densidade de estados parcial para o cálculo da vaterita na aproximação PBE para os orbitais  $s$  (linhas azuis),  $p$  (linhas vermelhas) e  $d$  (linhas verdes) por átomo, separadamente. O gráfico inferior nos mostra a densidade completa para todos os orbitais, além da densidade de estados total (linha preta tracejada). . . . . p. 160
- 83 Comparação entre os resultados obtidos para a densidade de estados parcial da vaterita utilizando as duas aproximações em cada orbital. O gráfico inferior nos mostra a densidade completa total para os dois métodos LDA (linha vermelha tracejada) e PBE (linha preta sólida). . . p. 161
- 84 Planos de corte de densidade eletrônica calculados com o funcional PBE. p. 162
- 85 Função dielétrica, parte real (linha em azul) e imaginária (linha em vermelho), da calcita considerando a radiação incidente polarizada nas direções 100, 010, 001 e uma amostra policristalina. Os resultados foram obtidos usando a aproximação GGA. . . . . p. 165
- 86 Absorção óptica da calcita considerando a radiação incidente polarizada nas direções 100, 010, 001 e uma amostra policristalina. Os resultados foram obtidos usando a aproximação GGA. . . . . p. 166
- 87 Absorção óptica da calcita para um intervalo de energia reduzido, 5-8 eV, considerando a uma amostra policristalina (linha preta), 100 (linha vermelha), 010 (linha verde) e 001 (linha azul). Os picos para uma amostra policristalina e com radiação incidente 100 coincidem exatamente. Os resultados foram obtidos usando a aproximação GGA. . . . p. 167
- 88 Reflectividade do cristal de calcita considerando a radiação incidente polarizada nas direções 100, 010, 001 e uma amostra policristalina. Os resultados foram obtidos usando a aproximação GGA. . . . . p. 168
- 89 Condutividade óptica, parte real (linha em azul) e imaginária (linha em vermelho), da calcita considerando a radiação incidente polarizada nas direções 100, 010, 001 e uma amostra policristalina. Os resultados foram obtidos usando a aproximação GGA. . . . . p. 169
- 90 Função perda para a calcita considerando a radiação incidente polarizada nas direções 100, 010, 001 e uma amostra policristalina. Os resultados foram obtidos usando a aproximação GGA. . . . . p. 170

- 91 Índices de refração,  $n$  (linha em azul) e  $k$  (linha em vermelho), da calcita considerando a radiação incidente polarizada nas direções 100, 010, 001 e uma amostra policristalina. Os resultados foram obtidos usando a aproximação GGA. . . . . p. 171
- 92 Absorção óptica da aragonita considerando a radiação incidente polarizada nas direções 100, 010, 001 e uma amostra policristalina. . . . . p. 173
- 93 Absorção óptica da aragonita num regime de energia reduzido, 5-10 eV, considerando a uma amostra policristalina. . . . . p. 174
- 94 Função dielétrica, parte real (linha em azul) e imaginária (linha em vermelho), da aragonita considerando a radiação incidente polarizada nas direções 100, 010, 001 e uma amostra policristalina. Os resultados foram obtidos usando a aproximação GGA. . . . . p. 175
- 95 Reflectividade do cristal de aragonita considerando a radiação incidente polarizada nas direções 100, 010, 001 e uma amostra policristalina. Os resultados foram obtidos usando a aproximação GGA. . . . . p. 176
- 96 Condutividade óptica, parte real (linha em azul) e imaginária (linha em vermelho), da aragonita considerando a radiação incidente polarizada nas direções 100, 010, 001 e uma amostra policristalina. Os resultados foram obtidos usando a aproximação GGA. . . . . p. 177
- 97 Função perda para a aragonita considerando a radiação incidente polarizada nas direções 100, 010, 001 e uma amostra policristalina. Os resultados foram obtidos usando a aproximação GGA. . . . . p. 178
- 98 Índices de refração,  $n$  (linha em azul) e  $k$  (linha em vermelho), da aragonita considerando a radiação incidente polarizada nas direções 100, 010, 001 e uma amostra policristalina. Os resultados foram obtidos usando a aproximação GGA. . . . . p. 179
- 99 Absorção óptica da vaterita considerando a radiação incidente polarizada nas direções 100, 010, 001 e uma amostra policristalina. . . . . p. 181
- 100 Absorção óptica da vaterita num regime de energia reduzido, 5-8 eV, considerando uma amostra policristalina. . . . . p. 182

- 101 Função dielétrica, parte real (linha em azul) e imaginária (linha em vermelho), da vaterita considerando a radiação incidente polarizada nas direções 100, 010, 001 e uma amostra policristalina. Os resultados foram obtidos usando a aproximação GGA. . . . . p. 183
- 102 Reflectividade do cristal de vaterita considerando a radiação incidente polarizada nas direções 100, 010, 001 e uma amostra policristalina. Os resultados foram obtidos usando a aproximação GGA. . . . . p. 184
- 103 Condutividade do cristal de vaterita considerando a radiação incidente polarizada nas direções 100, 010, 001 e uma amostra policristalina. Os resultados foram obtidos usando a aproximação GGA. . . . . p. 185
- 104 Função perda de energia do cristal de vaterita considerando a radiação incidente polarizada nas direções 100, 010, 001 e uma amostra policristalina. Os resultados foram obtidos usando a aproximação GGA. . . p. 186
- 105 Índice de refração do cristal de vaterita considerando a radiação incidente polarizada nas direções 100, 010, 001 e uma amostra policristalina. Os resultados foram obtidos usando a aproximação GGA. . . . . p. 187

# Lista de Tabelas

1	Parâmetros usados nos cálculos da relação de dispersão dos fonons ópticos. As frequências estão em unidades de $\text{cm}^{-1}$ [53, 54] . . . . .	p. 59
2	Parâmetros usados nos cálculos da relação de dispersão dos fonons ópticos. As frequências estão em unidades de $\text{cm}^{-1}$ [74, 75] . . . . .	p. 75
3	Coefficientes de difusão $\delta$ para cada uma das três sequências consideradas aqui. Na primeira coluna temos o vetor de onda reduzido. . . . .	p. 78
4	Energias para os maiores picos no espectro de absorção e de reflectividade do CaO calculados com as aproximações LDA e GGA, além dos valores experimentais [109]. . . . .	p. 103
5	Parâmetros de rede da célula unitária da calcita depois da otimização. Os dados experimentais são de Leew [127] e ou valores teóricos com o funcional B3LYP são de Valenzano [27]. . . . .	p. 118
6	Coordenadas internas da célula unitária ortorrômbica otimizada da vaterita. . . . .	p. 133
7	Parâmetros de rede da célula unitária da vaterita após a otimização da geometria com as aproximações DFT-LDA e DFT-PBE. . . . .	p. 134
8	Valores teóricos e experimentais do ângulo de abertura para o grupo carbonato nas células unitárias da aragonita e vaterita. . . . .	p. 135
9	Massas efetivas para as cargas no cristal de calcita ao longo de algumas direções de simetria. Todas elas são dadas em termos da massa do elétron livre $m_0$ . O índice I representa o primeiro estado não ocupado da banda de condução no ponto Z da zona de brillouin e o índice II o segundo estado. . . . .	p. 146
10	Massas efetivas dos portadores elétron e buraco da calcita ao longo de algumas importantes direções de alta-simetria. . . . .	p. 147
11	Massas efetivas dos portadores elétron e buraco da vaterita. . . . .	p. 155

---

# 1 Introdução

---

Há muito, pensadores da Grécia antiga já se preocupavam com a simplicidade na maneira de vermos a imensa variedade do mundo que nos cerca, questionando-se em como poderiam, num futuro próximo, expressar a vida de forma reduzida e simples. Essa busca por uma divisão na complexidade da matéria viva deu origem ao que conhecemos hoje como átomo e seus constituintes, formando a base de tudo o que existe. Mas, a confirmação de tais pensamentos só ocorreu a cerca de cem anos, quando químicos e físicos, no decorrer do século XIX, se convenceram e explicaram as reações químicas e o comportamento dos corpos através dessas pequenas unidades. Hoje em dia, já temos conhecimento de como os átomos se ligam formando moléculas e cristais, bem como as moléculas ou os átomos se condensam formando os sólidos ou líquidos. Como sabemos, o entendimento do arranjo interno da matéria nos permitiu a possibilidade de produzirmos outros tipos de cristais sintéticos não existentes na natureza, causando assim um imenso avanço industrial, científico e tecnológico, além da interligação entre as várias áreas da ciência, física, química, biologia e ciência de materiais. A pesquisa, cada vez mais promissora, na organização da matéria a nível atômico, deu origem as chamadas nanociência e nanotecnologia (avanço do conhecimento científico e desenvolvimento tecnológico numa escala de  $10^{-9}$  m), já mencionadas por Richard Feynman (1918-1988), *There's Plenty of Room at the Bottom*, tendo como objetivo a criação de novos materiais e a fabricação de novos produtos capazes de dinamizar, cada vez mais, a vida dos seres vivos em geral. A manipulação das técnicas de crescimento de moléculas, cristais e superfícies, bem como o total conhecimento de suas propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas representa uma melhor qualidade nas características fundamentais da matéria, causando por exemplo, um aumento na capacidade de armazenamento e um maior aproveitamento nas propriedades de transporte dos materiais em geral (Nanociência), além de prosseguirmos com a evolução promissora em busca de produtos cada vez menores, mais leves, resistentes e econômicos (Nanotecnologia).

Nos últimos anos, a física do estado sólido e a ciência de materiais têm dedicado grande parte de sua atenção às propriedades dinâmicas e de transporte dos materiais tidos como sólidos cristalinos, em termos de suas partículas constituintes. A concentração e localização das cargas, classificam esses materiais como metais, semimetais e semicondutores, Figura 1. Os materiais semicondutores são geralmente classificados pela sua resistividade elétrica em temperatura ambiente. O esquema de bandas eletrônicas, Figura 2, também é utilizado para caracterizar os tipos de sólidos cristalinos. Nos semicondutores, a uma temperatura de zero absoluto, a banda de condução não apresenta elétrons livres e é separada da banda de valência por um *gap* de energia (diferença na energia entre o ponto mais baixo da banda de condução e o ponto mais alto da banda de valência)  $E_g$ . Desta forma, a zero absoluto, um cristal semiconductor puro se comporta como um isolante com resistividade elétrica acima de  $10^{14}$  ohm-cm. A medida que a temperatura aumenta, elétrons são termicamente excitados da banda de valência para a banda de condução deixando lacunas na banda de valência. Ambos os elétrons na banda de condução e os buracos na banda de valência contribuem para a condutividade elétrica em materiais semicondutores.

Em particular, o conceito de excitações em sólidos forma uma parte significativa do estudo de estruturas cristalinas. Cada excitação tem como característica um tipo de resposta dinâmica proveniente de estímulos externos ao cristal (tais como temperatura, campo elétrico, campo magnético, etc.) associada ao comportamento coletivo, ou não, do cristal com relação a um átomo em particular. Com isso, todos os tipos de excitações dependem sensivelmente da estrutura cristalina do sólido e das interações que nele há. Um exemplo típico de estímulo externo é quando emitimos luz sobre um cristal; o fóton (*quantum* de luz) pode ser absorvido pelo cristal de forma direta ou indireta, resultando na criação de um par de cargas, um elétron e um buraco, que chamamos de exciton. A Figura 3(a) nos mostra a absorção direta de um fóton com energia  $\hbar\omega$ . Esta energia é utilizada para transportar um elétron do topo da banda de valência para o fundo da banda de condução, deixando assim, uma lacuna na banda de valência que nós chamamos de buraco. Um processo de absorção direta só ocorre quando as extremidades das bandas estão a um mesmo valor de  $\vec{k}$  (vetor de onda). Quando o processo de absorção é dito indireto, o par elétron-buraco está separado por um vetor de onda crítico  $\vec{k}_c$ , Figura 3(b). A energia do fóton absorvido pelo cristal não é suficiente para gerar um exciton. Então, um *quantum* de vibração térmica no cristal, chamado fonon, se faz presente para satisfazer a conservação do vetor de onda, onde:

$$\begin{aligned}\vec{k} &= \vec{k}_c + \vec{K} \cong 0 \\ \hbar\omega &= E_g + \hbar\Omega.\end{aligned}\tag{1.1}$$

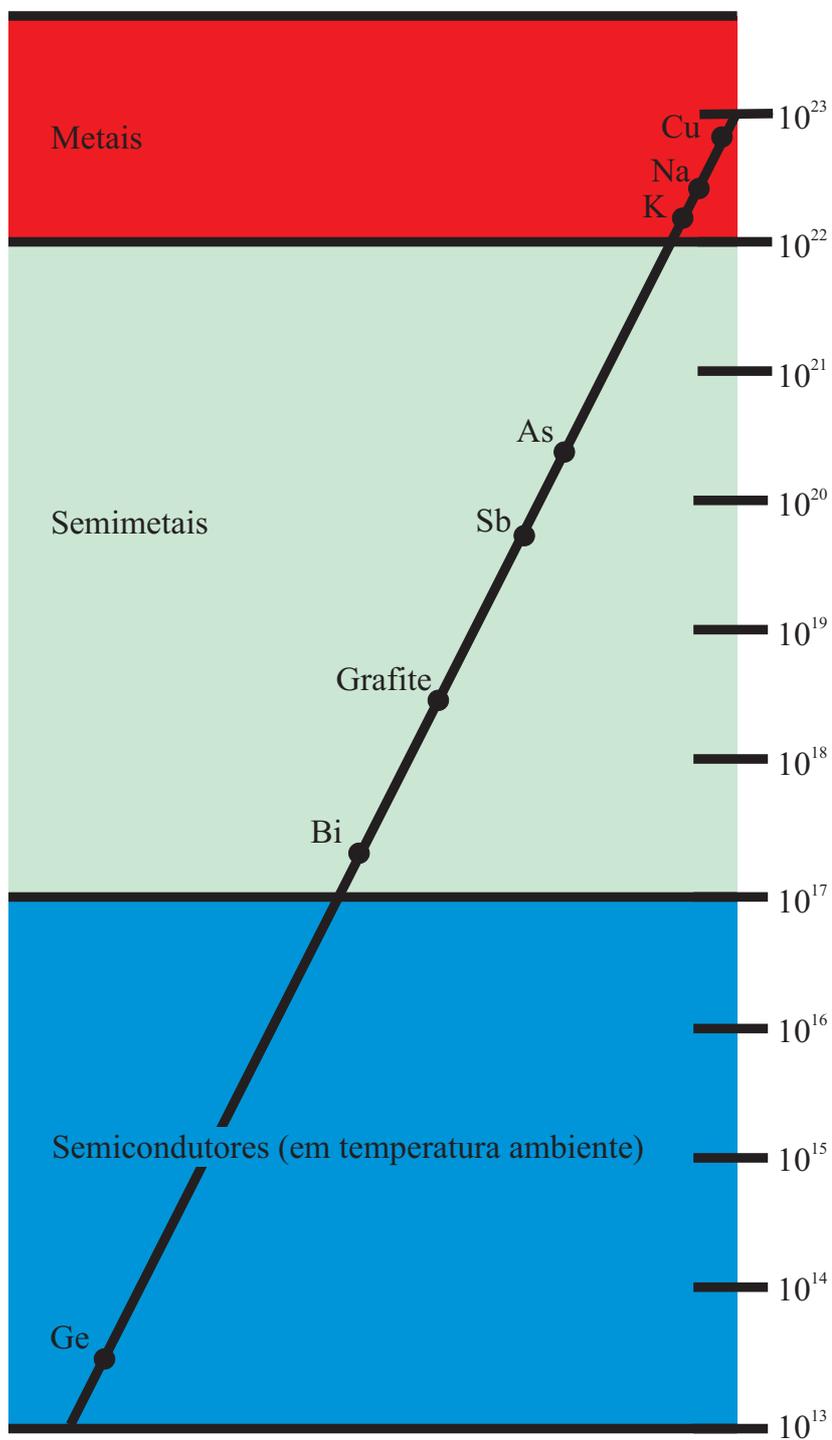


Figura 1: Classificação dos tipos de materiais com relação a concentração de portadores. [1]

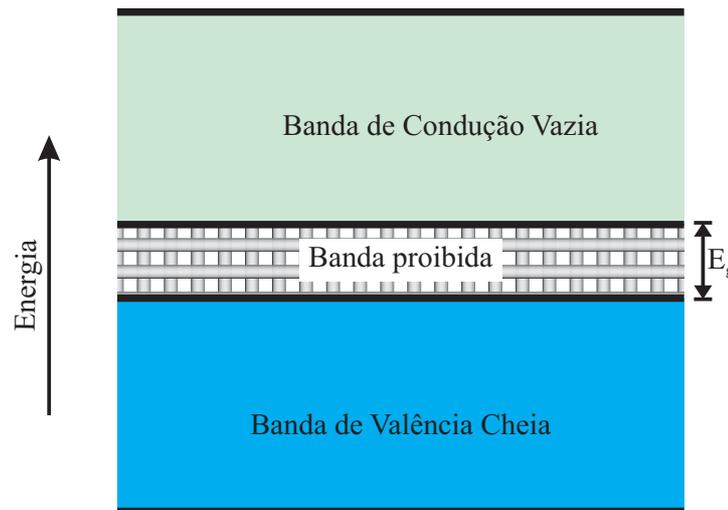


Figura 2: Esquema de bandas eletrônicas para um semicondutor numa temperatura de zero absoluto. Aqui, todos os estados na banda de valência estão ocupados e todos os estados na banda de condução estão vazios, isto significa que a condutividade do material é nula. Quando a temperatura sobe, elétrons são termicamente excitados da banda de valência para a banda de condução.

Aqui,  $\vec{k}$  é o vetor de onda do fóton,  $\vec{K}$  é o vetor de onda do fonon e  $\hbar\Omega$  é a energia do fonon absorvido, que é muito menor que a energia do fóton, mas necessária para transportar o elétron. Quando temos o caso em que o cristal semicondutor está submetido a uma temperatura muito alta, o fonon necessário no processo é termicamente excitado no cristal.

Pesquisas realizadas nos últimos anos demonstram que o desenvolvimento tecnológico depende significativamente da realização de trabalhos teóricos e experimentais relacionados a novas técnicas de aperfeiçoamento e crescimento de materiais, além de uma caracterização sobre sua sensibilidade, quando submetidos a estímulos externos, através de descrições detalhadas sobre propriedades de interação entre as cargas, caráter de ligação entre elas, bem como suas funções resposta que abordam, em potencial, o comportamento óptico da estrutura do material.

Ligados a essa preocupação científica em descobrir novos métodos de controle individual dos átomos e a espera social por novas técnicas e novos produtos que possibilitem uma melhor qualidade de vida, está a busca pelo total aproveitamento dos resíduos naturais muitas vezes considerados lixo mas que, na verdade, podem ser reutilizados como matéria prima para o desenvolvimento tecnológico, bastando apenas que seja dada devida atenção a imensa variedade de recursos naturais, renováveis ou não, que podem ser utilizados como matéria prima econômica e ecologicamente viáveis. Um exemplo disso é a busca pelo reaproveitamento das conchas de ostras, vastamente encontradas no litoral do nosso país, uma vez que 90% de sua massa é composta por Carbonato de Cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), matéria-

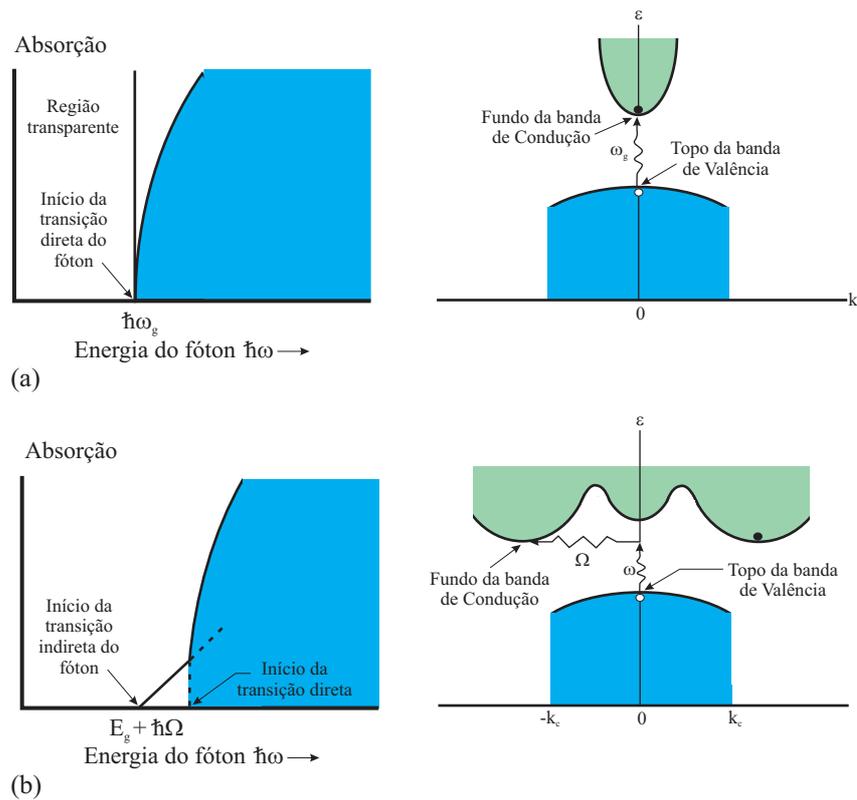


Figura 3: Absorção óptica em um material isolante a uma temperatura de zero absoluto. (a) mostra um processo de absorção direta e (b) um processo de absorção indireta.

prima utilizada em várias indústrias: alimentares, plásticos, cerâmicas e na construção civil. O agravante neste problema é que organismos biológicos são extremamente complexos, organizados em microestruturas contendo componentes orgânicos e inorgânicos, sintetizados em temperatura e pressão ambientes, e necessitam de uma abordagem detalhada de suas interações, se fazendo necessário o uso de teorias e métodos físicos que abordem internamente a estrutura da matéria.

A estrutura da concha de ostras é composta por uma pequena quantidade (1-5% do peso) de matriz orgânica formada por proteínas e uma fase mineral ( $\text{CaCO}_3$ ), com uma camada externa. A nacre, região interna da concha, é um arranjo extremamente duro, aproximadamente 1000 vezes mais que o material constituinte, e consiste de um arranjo de *tijolos* de aragonita (polimorfo ortorrômbico do  $\text{CaCO}_3$ ) de  $15 \mu\text{m}$  de diâmetro e  $0.5 \mu\text{m}$  de altura que são unidos e empilhados na direção vertical através de um colágeno orgânico, e são responsáveis pelo crescimento da superfície da concha [2]. A camada externa é geralmente formada por unidades calcificadas de calcita (polimorfo romboédrico do  $\text{CaCO}_3$ ). A estrutura geral de uma concha de mexilhão é apresentada na Figura 4, onde a camada externa (calcita) e a região interna (aragonita) são mostradas. Essas duas formas do  $\text{CaCO}_3$  constituem o componente inorgânico da estrutura que é 95% material

cerâmico e 5% orgânico [3].

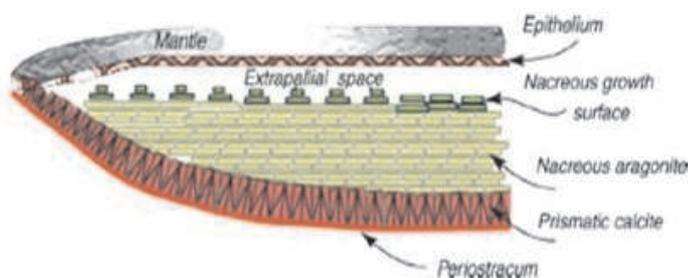


Figura 4: Estrutura típica de um molusco (adaptada por Zaremba et al. [3])

O  $\text{CaCO}_3$  é um material inorgânico considerado comercialmente viável para o uso industrial por ser de baixo custo, abundantemente encontrado em diversas formas, biogénica e inorgânica, na natureza e aplicável a vários segmentos industriais, que se estendem desde o tratamento de água e armazenamento de energia, as indústrias de papel, pigmentos, tintas, plásticos e na indústria de robótica [4], onde nanopartículas compostas de  $\text{CaCO}_3$ /polímeros, que apresentam propriedades tanto de um sistema inorgânico como de moléculas orgânicas, são usadas como preenchimento particular. Em horticultura, trabalhos já realizados comprovaram que uma dosagem controlada de  $\text{CaCO}_3$  nos permite elevar o pH da planta [5]. Além disso, materiais baseados em carbono, como o  $\text{CaCO}_3$ , estão sendo extremamente usados na área Biomédica, principalmente em problemas de ortopedia, transporte de substâncias como a insulina e, como sugerido em pesquisas recentes [6], o uso de nanopartículas de Carbonato de Cálcio para a incorporação de componentes hidrofílicos e proteínas. O  $\text{CaCO}_3$  também têm sido aplicado, com uma frequência cada vez maior, como material natural para implante ósseo em animais e na regeneração do maxilar humano [7, 8, 9, 10]. Isso porque a nacre é biocompatível e permite a formação de um novo osso.

Existem consideráveis esforços para a produção e caracterização de micro- e nanopartículas de  $\text{CaCO}_3$  [11, 12, 13] devido ao seu promissor potencial de aplicação, desde sistemas de entrega de drogas (DDS) [14, 15, 6] a marcadores biológicos [16]. Sato e Ikeya [17] demonstraram a possibilidade de usarmos  $\text{CaCO}_3$  dopado com vitamina C como um material absorvente numa escala de 280–315 nm (UVB). Foi sugerido que o sinal de luminescência para sistemas de entrega de drogas baseados em  $\text{CaCO}_3$  possa apresentar picos na região do visível (devido as moléculas da droga) que se sobrepõem com a luminescência ultravioleta dos poros de  $\text{CaCO}_3$ , formando um largo sinal na região do ultravioleta visível [18]. O conhecimento da estrutura de bandas de energia é fundamental para o entendimento de absorção e emissão da luz em materiais  $\text{CaCO}_3$  porosos quando

estamos tratando com os DDS. No caso de nanopartículas de  $\text{CaCO}_3$ , o confinamento quântico das cargas é a raiz de sua aplicação biológica como marcadores ópticos, no qual o conhecimento de parâmetros como energia do *band gap*, *band offset* com outros materiais e massa efetiva dos portadores são extremamente importantes. Porém, como no caso da maioria dos materiais óxidos [19], as propriedades ópticas dos polimorfos do  $\text{CaCO}_3$  são pouco conhecidas, dificultando o desenvolvimento de novas aplicações.

Em meio a tantas áreas distintas de aplicabilidade do  $\text{CaCO}_3$ , torna-se consideravelmente necessário entendermos como esse material se comporta, de forma ativa, às diversas situações para que seu aproveitamento seja máximo. Para tanto, o passo fundamental deve ser obtermos um conhecimento detalhado de suas propriedades físicas e químicas, bem como sua sensibilidade a condições externas como temperatura e pressão.

Existem três polimorfos distintos para o  $\text{CaCO}_3$ : calcita, aragonita e vaterita. A calcita é a forma termicamente mais estável em condições de temperatura e pressão ambientes, seguida da aragonita, que é metaestável e, por fim, a vaterita que é o polimorfo menos estável e raramente encontrado na natureza, submetendo-se a métodos de cristalização [20] e conseqüentemente, não foi analisado tão fortemente quanto as demais formas. Porém, foi demonstrado por Malkaj e Dalas [21] que a presença de ácido aspártico na solução supersaturada de  $\text{CaCO}_3$  estabiliza o crescimento do cristal de vaterita. Vaterita em filmes também foi preparado por Xu *et al.* [22] e Ajikumar *et al.* [13] usando diferentes métodos.

Cálculos de primeiros princípios já realizados, estimaram um *gap* de energia indireto  $E_{g(D \rightarrow Z)} = 4.4 \pm 0.35 \text{ eV}$  [23], que é bem menor que o valor experimental  $6.0 \pm 0.35 \text{ eV}$  medido por espectroscopia de perda de energia por reflexão de elétrons na superfície [24]. Em estudo teórico da estrutura e ligação da calcita realizados por Skinner *et al.* [23], eles calcularam as propriedades estruturais e eletrônicas do estado de grupo do volume de calcita usando a teoria do funcional da densidade (DFT) [25, 26] e o método de ondas planas aumentadas (FLAPW).

Os parâmetros de rede foram reproduzidos dentro de uma margem de 5% de erro com relação aos valores experimentais, e a presença de ambas as ligações iônicas e covalentes foi demonstrada. Neste trabalho de Skinner *et al.*, nem as propriedades ópticas nem as massas efetivas dos portadores elétron e buraco foram calculadas. Um estudo detalhado com relação a influência do tamanho do conjunto de bases e a escolha entre os diferentes Hamiltonianos nos cálculos *ab initio* de propriedades estruturais e funções dielétricas, usando o código CRYSTAL03, foram realizados por Valezano *et al.* [27]. Hamiltonianos

que obedecem a aproximação de Hartree-Fock [28] e o método DFT [25, 26] foram escolhidos, usando três diferentes aproximações para o funcional de troca e correlação ( $xc$ ), LDA [29], PBE [30] e B3LYP [31]. Com respeito ao tamanho do conjunto de bases, eles mostraram que a variação dos parâmetros de rede para um aumento do conjunto de bases é sempre menor que  $0.003 \text{ \AA}$  usando o funcional  $xc$  B3LYP. Por outro lado, adotando o funcional  $xc$  LDA os resultados para os parâmetros de rede foram subestimados em  $0.03 \text{ \AA}$  ao longo do eixo  $a$  do cristal e em  $0.64 \text{ \AA}$  ao longo do eixo  $c$ . Já os resultados usando os funcionais  $xc$  PBE e B3LYP, sobrestimam os parâmetros de rede em  $0.04 \text{ \AA}$  (eixo  $a$ ) and  $0.3 \text{ \AA}$  (eixo  $c$ ).

Estudos realizados por Balmain *et al* [32] com respeito ao comportamento térmico da concha de um molusco descreve que, sob uma variação de  $250^\circ\text{C}$  a  $900^\circ\text{C}$ , a nacre dos moluscos se apresentam como:  $250^\circ\text{C}$  e  $300^\circ\text{C}$  uma estrutura formada basicamente por aragonita e poucos traços de calcita, quando alcançada a temperatura de  $400^\circ\text{C}$  todo o material é transformado em calcita, em  $550^\circ\text{C}$  foi observado a presença de calcita e  $\text{CaO}$ , em  $600^\circ\text{C}$  a quantidade de  $\text{CaO}$  é bem maior que a de calcita e a  $900^\circ\text{C}$  foi observado que o  $\text{CaCO}_3$  se decompõe totalmente em  $\text{CaO}$  e  $\text{CO}_2$ . Este estudo pode ser considerado extremamente importante porque nos possibilita um conhecimento detalhado sobre qual material químico compõe a estrutura, a partir das condições em que está submetida. Com base nesses resultados, surgiu a idéia de analisarmos, com ricos detalhes, as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas dos principais materiais que constituem as conchas de mexilhão,  $\text{CaO}$  e  $\text{CaCO}_3$ , tendo como ferramenta os fundamentos básicos da mecânica quântica aplicados numa estrutura nanométrica, levando em consideração as inúmeras interações existentes num sistema de muitos corpos.

A proposta desta tese é apresentar resultados relacionando crescimento-caracterização de sólidos em geral. Como primeira parte, descrevemos os métodos para o crescimento de estruturas periódicas e quasi-periódicas relacionadas a materiais semicondutores (Nitreto de Gálio -  $\text{GaN}$  e Nitreto de Alumínio -  $\text{AlN}$ ) com ênfase no confinamento de fonons ópticos. Na segunda parte, encontraremos cálculos quânticos utilizando métodos *ab initio* para descrever as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas de materiais óxidos como o  $\text{CaO}$  e o  $\text{CaCO}_3$ . O formalismo da teoria do funcional da densidade (DFT) com dois diferentes tipos de aproximação para os potenciais de troca e correlação  $xc$  foram utilizados. Os cálculos foram realizados no *software* CASTEP, e dados como as massas efetivas dos portadores, calculadas pela primeira vez neste trabalho, são obtidas diretamente da estrutura de bandas. E, as propriedades ópticas como absorção, função dielétrica, refletividade, condutividade, índice de refração e função perda de energia do elétron também

foram calculadas. Como uma aplicação direta desses resultados, as massas efetivas dos portadores são utilizadas para calcular o confinamento de excitons em pontos quânticos (QDs) esféricos tipo *core-shell* Si@CaCO<sub>3</sub> e CaCO<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>.

A teoria, metodologia, simulação computacional e resultados descritos nesta tese de doutoramento estão organizados através dos seguintes capítulos:

- Esta introdução, que apresenta um breve histórico das motivações e objetivos do presente trabalho.
- No segundo capítulo, descrevemos o confinamento de fonons ópticos em heteroestruturas crescidas periodicamente usando os materiais AlN e GaN.
- O crescimento de estruturas quasi-periódicas, bem como uma análise sobre o confinamento de fonons ópticos nessas estruturas são os assuntos abordados no terceiro capítulo.
- O capítulo quatro descreve o problema de muitos corpos e a teoria de calculos *ab initio* relacionada ao cálculo de propriedades em critais.
- O quinto capítulo apresenta os resultados encontrados para o cristal de Óxido de Cálcio (CaO) com ênfase nas suas propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas.
- Os principais resultados desta tese, descrevendo propriedades estruturais do CaCO<sub>3</sub> (como parâmetros de rede da estrutura otimizada e análises da ligações atômicas), propriedades eletrônicas, densidade de estados, estrutura de bandas de energia, estimativa do *band gap* e massas efetivas dos portadores, além de dados ópticos como função dielétrica, absorção óptica, reflectividade, índice de refração, condutividade e função perda de energia do cristal, são apresentados no capítulo seis. Também foi feito, e apresentado neste capítulo, um estudo comparativo dos resultados em vários níveis, e aproximações computacionais.
- As conclusões da tese e perspectivas para futuros trabalhos são mostrados no sétimo e último capítulo.

---

## 2 Confinamento de Fonons Ópticos em Heteroestruturas Periodicas AlN/GaN

---

O crescente desenvolvimento tecnológico, característico nos últimos anos, tem levado o estudo de interações em superfícies e interfaces semicondutoras com dimensões de nanômetros a ser um dos assuntos mais promissores e investigados, teórico e experimentalmente, no que diz respeito a pesquisas relacionadas a aplicações em dispositivos eletrônicos [33]. Entre tais aplicações, destacamos a excelente performance dos *lasers* de semicondutores devido ao ótimo confinamento de fonons ópticos polares nas heterojunções, estruturas de poços quânticos simples ou múltiplos, e super-redes [34]. Por exemplo, recentes estudos experimentais em heteroestruturas quânticas baseadas em nitretos do grupo III, que apresentam um *gap* de banda largo, foram usados na fabricação de *leds* emissores de luz (LED) que emitem alto brilho de luz azul, e os *lasers* de diodo emissores de luz verde. Investigações sobre o confinamento de fonons ópticos em semicondutores com estrutura cristalina tipo *würtzite* (como os nitretos) têm despertado grande interesse nos últimos anos devido à característica de *gap* largo que estes semicondutores apresentam e seu alto potencial de aplicação em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos. O acoplamento de modos de fonons ópticos em estruturas semicondutoras de nano-escalas já foi proposto em trabalhos anteriores, sugerindo que o efeito de confinamento de fonons pode ser usado para o tunelamento em *lasers* de poços quânticos [35].

A construção de estruturas artificiais apresentou um rápido desenvolvimento com o surgimento de técnicas de crescimento cada vez mais sofisticadas, principalmente depois da técnica de crescimento de cristais atômicamente controlados através de MBE (Epitaxia por Feixes Moleculares). Tendo em vista a complexidade de se analisar todos os tipos possíveis de excitações em uma estrutura semicondutora, nosso interesse neste

capítulo é apresentar fundamentos, métodos e resultados teóricos da análise de excitações térmicas em estruturas tipo poços quânticos e super-redes periódicas, formadas por materiais semicondutores tipo AlN (Nitreto de Alumínio) e GaN (Nitreto de Gálio), através de uma investigação na dispersão de fonons ópticos em tais estruturas periódicas. Usando o modelo baseado no Hamiltoniano de Fröhlich em acordo com a teoria macroscópica desenvolvida por Loudon, junto com a técnica da matriz transferência, calculamos a relação de dispersão de fonons ópticos em super-redes semi-infinitas e finitas.

## 2.1 Confinamento de Fonons Ópticos

### 2.1.1 Cadeia Linear

Consideremos um sistema constituído por dois átomos de massas  $m$  e  $M$  por célula unitária, tendo  $2N$  íons arranjados alternadamente ao longo de uma cadeia unidimensional, separados por um parâmetro de rede  $a$  e acoplados considerando a mesma constante de força  $C$  entre os primeiros vizinhos. Cada variação no deslocamento de um átomo da sua posição de equilíbrio causará uma perturbação nas posições dos átomos mais próximos. Assumindo que só exista interação entre os vizinhos mais próximos, esta interação pode ser descrita pela Lei de Hooke. As equações de movimento de Newton para o íon  $n$  serão:

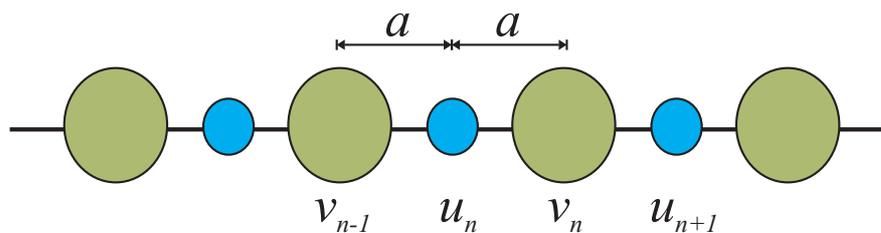


Figura 5: Cadeia linear diatômica.

$$\begin{aligned} m\partial^2 u_n / \partial t^2 &= C[(v_n - u_n) - (u_n - v_{n-1})], \\ M\partial^2 v_n / \partial t^2 &= C[(u_{n+1} - v_n) - (v_n - u_n)], \end{aligned} \quad (2.1)$$

onde  $C$  é a constante de força (elástica) entre os íons.

Podemos usar este modelo para descrever a propagação de energia numa rede cujos átomos estão vibrando. Sabemos que esta energia é quantizada. O *quantum* de energia associado com a vibração da rede ou onda elástica, é chamado de **fonon**.

Para o modelo de modos normais deste sistema de massas, o deslocamento atômico que

se propaga ao longo da cadeia, chamado deslocamento longitudinal, pode ser representado por ondas planas:

$$\begin{aligned} u_n &= u \exp[i(kna - \omega t)], \\ v_n &= v \exp[i(kna - \omega t)]. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Aqui,  $k$  é o vetor de onda do fonon e  $\omega$  é a frequência. Substituindo na equação (2.1), temos:

$$\begin{aligned} -\omega^2 mu &= Cv[1 + \exp(-ika)] - 2Cu, \\ -\omega^2 Mv &= Cu[1 + \exp(ika)] - 2Cv. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Eliminando  $u$  e  $v$ ,

$$\omega^2 = C \left( \frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \pm C \left[ \left( \frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)^2 - \frac{4 \text{sen}^2(ka/2)}{mM} \right]^{1/2}. \quad (2.4)$$

Esta relação entre a frequência e o vetor de onda é chamada de relação de dispersão e, através dela, podemos então descrever o espectro de propagação dos modos por toda a rede. Para cada valor de  $k$  existem duas soluções separadas: a solução para altas frequências, que é conhecida como modo óptico devido sua possível interação com a radiação eletromagnética, e a solução para baixas frequências, conhecida como modo acústico porque a relação de dispersão para pequenos vetores de onda  $k$  é da forma  $\omega = vk$ , característico de uma onda sonora. Como no nosso exemplo de cadeia linear, só tratamos de deslocamentos longitudinais, as duas soluções da relação de dispersão correspondem aos modos longitudinal óptico (LO) e longitudinal acústico (LA). Podemos ver facilmente que, o deslocamento ao longo desta cadeia pode ser descrito em termos do vetor de onda  $k$  variando de  $-\pi/a$  a  $\pi/a$  (limites da primeira zona de Brillouin) Figura 6. Para a solução de  $\omega$ , dentro da zona de Brillouin, os modos LO tem uma frequência máxima  $\omega_{max(LO)} = [2C(1/m + 1/M)]^{1/2}$  no centro da zona de Brillouin e uma frequência mínima  $\omega_{min(LO)} = (2C/m)^{1/2}$  no limite da zona. Enquanto isso, os modos LA tem uma frequência máxima  $\omega_{max(LA)} = (2C/M)^{1/2}$  no limite da zona de Brillouin e uma frequência mínima igual a zero no centro da zona.

### 2.1.2 Sólido Cristalino

Quando desejamos descrever a sensibilidade cristalina de um certo material sólido, a maneira mais viável é analisarmos o comportamento deste material quando submetido a estímulos externos, tais como temperatura e campo eletromagnético, por exemplo. As diversas respostas a estes estímulos não estão associadas a um átomo em particular, mas sim aos inúmeros átomos que, distribuídos ordenadamente, constituem o material

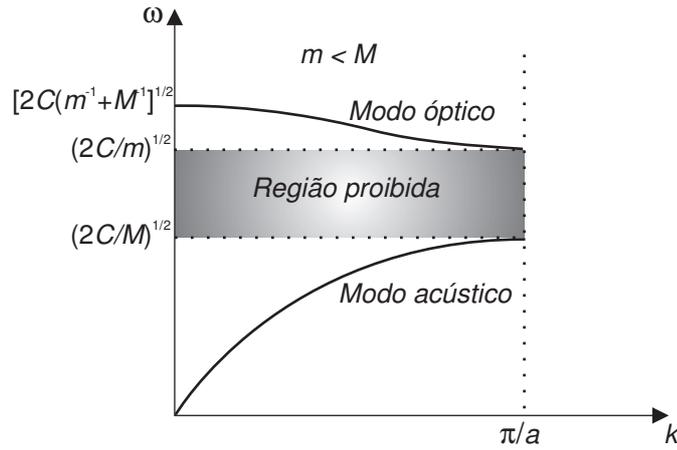


Figura 6: Descrição dos modos normais de vibração numa cadeia linear diatômica. [36]

analisado. Chamamos essa distribuição periódica e bem definida de átomos no espaço, ligados por forças Coulombianas, de cristal. Esse arranjo periódico de átomos quando espalhados infinitamente num espaço tridimensional descreve um sólido cristalino que, por simetria translacional, pode ter seus parâmetros físicos relacionados, simplificadaamente, a uma pequena unidade básica chamada célula primitiva, que preenche todo o espaço através de operações de translação, definindo assim uma rede de pontos periódicos no espaço, chamada rede de Bravais. Podemos entender a rede de Bravais como um arranjo geométrico de pontos definidos por um vetor de translação  $\vec{T}$ , dado por:

$$\vec{T} = n_1 \hat{a}_1 + n_2 \hat{a}_2 + n_3 \hat{a}_3, \quad (2.5)$$

que caracteriza a invariância do cristal (rotações, reflexões). Onde,  $\hat{a}_1$ ,  $\hat{a}_2$  e  $\hat{a}_3$  são chamados vetores primitivos, responsáveis pela geração da rede de Bravais e  $n_1$ ,  $n_2$  e  $n_3$  são números inteiros. O paralelepípedo definido pelos vetores primitivos é a célula primitiva que pode ser entendida como a célula de menor volume da rede de Bravais e deve conter apenas um único ponto da rede. O volume da célula primitiva com eixos  $\hat{a}_1$ ,  $\hat{a}_2$  e  $\hat{a}_3$  é:

$$V = |\hat{a}_1 \cdot \hat{a}_2 \times \hat{a}_3|. \quad (2.6)$$

As posições, ângulos de ligação e os tipos dos átomos que compõem a célula primitiva descrevem a base. Coerentemente, bases idênticas distribuídas em todos os pontos da rede de Bravais descrevem uma estrutura cristalina.

Quando trabalhamos com estruturas cristalinas, muitas vezes não é conveniente usarmos a célula primitiva para caracterizar a rede de Bravais, e sim a figura geométrica mais simples da rede, a chamada célula unitária, como mostra a Figura 7, que pode ou não coincidir com o menor volume da rede de Bravais. Um caminho para construirmos

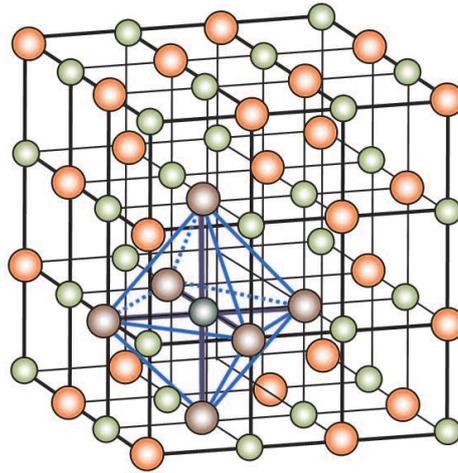


Figura 7: Célula unitária de um cristal de NaCl

a célula primitiva de qualquer rede de Bravais é através da chamada célula primitiva de Wigner-Seitz [37]. Podemos observar na Figura 8 como traçar uma célula de Wigner-Seitz para uma rede de Bravais bidimensional: Escolha um ponto da rede e o conecte a todos os seus primeiros vizinhos através de linhas tracejadas, depois trace linhas sólidas normais as linhas tracejadas exatamente em seu ponto médio. O volume limitado pelas linhas sólidas descreve a célula primitiva de Wigner-Seitz, que possui a mesma simetria da rede de Bravais e um importante papel na determinação das Zonas de Brillouin (ZB).

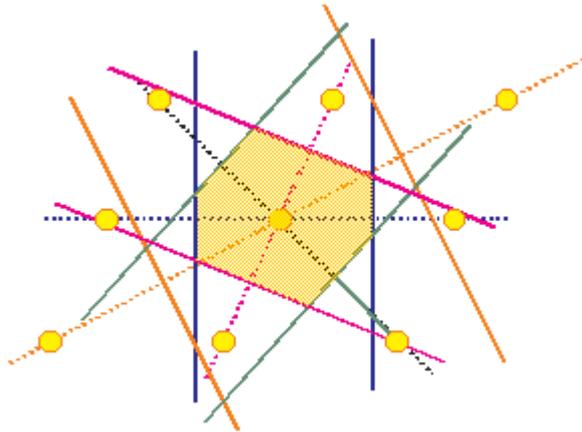


Figura 8: Construção de uma célula primitiva de Wigner-Seitz

Alguns parâmetros da célula primitiva como comprimento dos lados, eixos elementares e ângulos que as suas faces formam entre si identificam os chamados sistemas cristalinos básicos, por sua vez, esses sistemas em função das possíveis localizações das partículas na célula primitiva geram 14 estruturas cristalinas. Sistemas e estruturas cristalinas juntos descrevem a ordem interna de um cristal, enquanto as diferentes simetrias são descritas pelo grupo espacial (combinação entre um conjunto de operações de simetria e as redes

de Bravais, formando um total de 230 grupos). Para um sólido tridimensional existem 7 sistemas cristalinos (cúbico, tetragonal, ortorrômbico, hexagonal, romboédrico ou trigonal, monoclinico e triclínico) e 14 estruturas cristalinas ou redes de Bravais, (ver Figura 9).

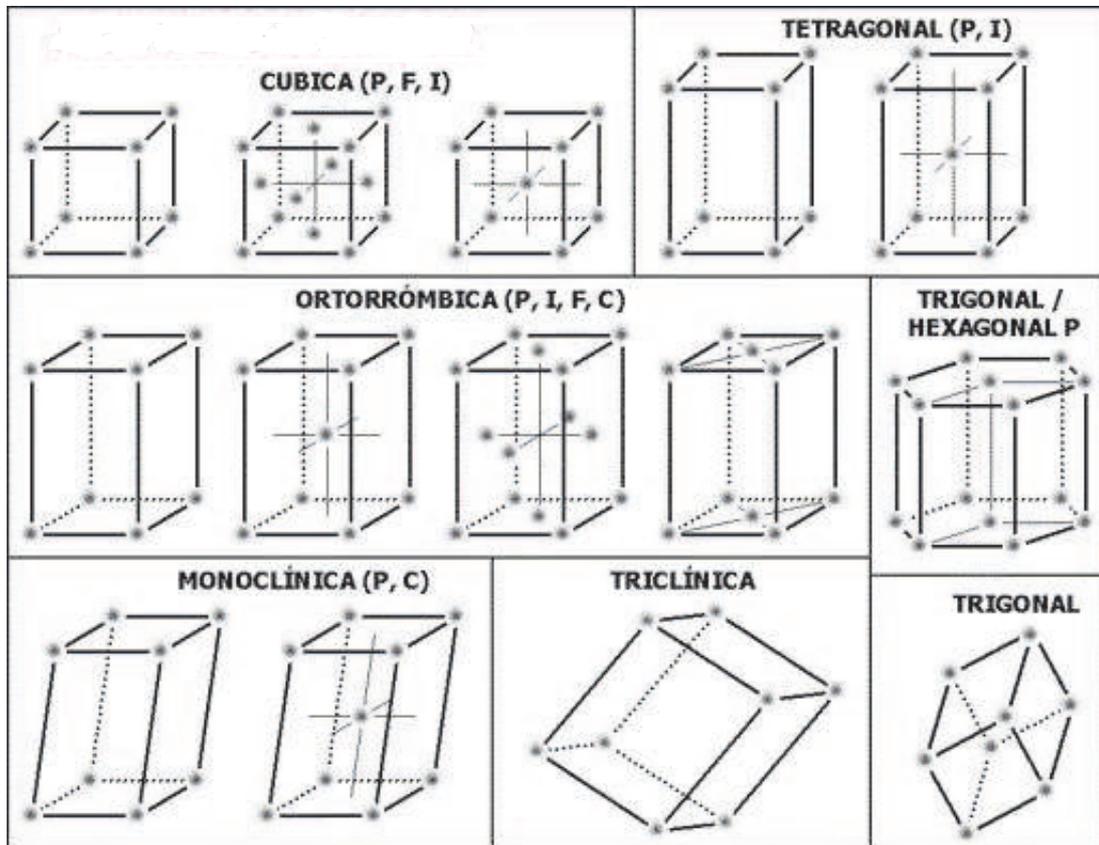


Figura 9: Representação esquemática das 14 redes de Bravais

Para concluirmos uma análise detalhada de um cristal tridimensional, além dos sistemas cristalinos, redes de Bravais e grupos espaciais, precisamos descrever os planos e direções cristalográficas que são representados mais favoravelmente pelos chamados índices de Miller ( $hkl$ ), encontrados a partir das seguintes regras: encontre a intercepção dos eixos em termo das constantes de rede  $a_1$ ,  $a_2$  e  $a_3$ . Então, tome o valor recíproco destes números, e multiplique os três números pelo múltiplo entre eles. O resultado, escrito entre parênteses, é o índice do plano. O método similar é usado para especificar uma direção normal em uma rede real, Figura 10. No entanto, para direções, usamos colchetes em vez de parênteses,  $[hkl]$ .

Como consequência da propriedade de simetria, podemos expressar uma rede cristalina real através de múltiplos de uma função periódica  $F(\vec{r} + \vec{T})$ , onde  $\vec{r}$  representa todos os pontos no espaço real e  $\vec{T}$  o vetor de translação, equação (2.5). Expandindo esta função em uma série de Fourier tridimensional, temos a possibilidade de analisar todas

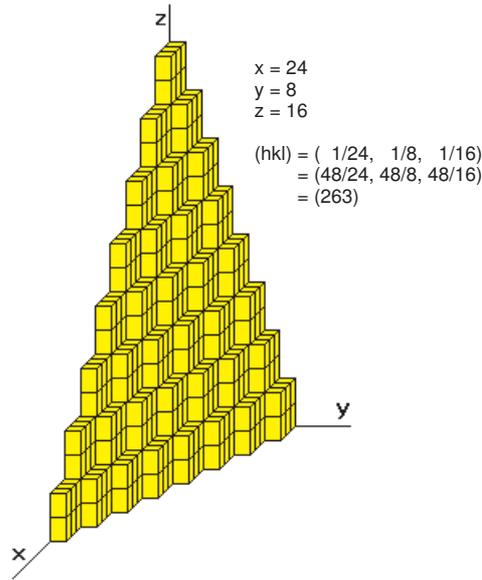


Figura 10: Esquema de formação dos índices de Miller

as propriedades físicas presentes no espaço real, agora no espaço recíproco ou espaço do *momentum*, seguindo a relação:

$$\vec{Q} \cdot \vec{T} = 2\pi \times \text{inteiro}, \quad (2.7)$$

onde  $\vec{Q}$  é um vetor da rede recíproca, dado por:

$$\vec{Q} = h\hat{b}_1 + k\hat{b}_2 + l\hat{b}_3, \quad (2.8)$$

tendo dimensão de vetor de onda, com  $\hat{b}_1$ ,  $\hat{b}_2$  e  $\hat{b}_3$  sendo os vetores primitivos da rede recíproca. Uma das coisas importantes aqui, é diferenciarmos o significado físico que as redes real e recíproca descrevem. Tentando visualizar tais diferenças, podemos dizer que a rede recíproca de um cristal descreve teoricamente um problema experimental de difração, enquanto a rede real nos fornece um mapa de uma imagem microscópica.

A definição de célula primitiva numa rede recíproca é chamada de primeira zona de Brillouin, encontrada utilizando os mesmos métodos para a célula de Wigner-Seitz na rede de Bravais. Ambos os termos zona de Brillouin e célula de Wigner-Seitz estão relacionados com uma construção geométrica similar, o que as difere é o fato de que, o primeiro termo é aplicado unicamente ao espaço do *momentum*- $\vec{k}$  enquanto o segundo termo está relacionado ao espaço real  $\vec{r}$ . A importância da zona de Brillouin está relacionada com a propagação de ondas em um meio periódico, onde podemos caracterizar completamente o comportamento dessas ondas em uma única zona de Brillouin. A Figura 11 mostra algumas zonas de Brillouin com seus respectivos pontos de alta simetria. O centro da

zona ( $k = 0$ ) é caracterizado pela letra grega  $\Gamma$ . Enquanto os pontos no interior da ZB são indicados com letras gregas, os pontos na sua superfície externa são indicados com letras do alfabeto latino.

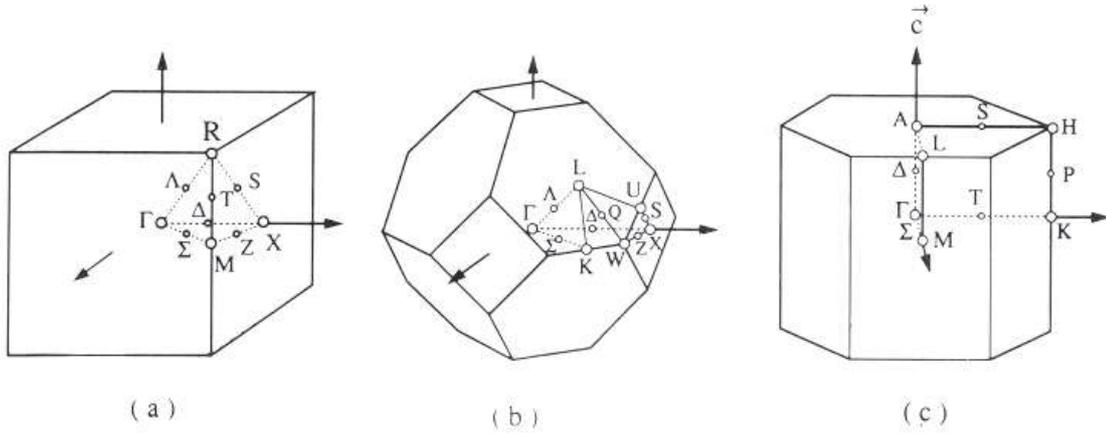


Figura 11: Representação da primeira zona de Brillouin para: (a) uma rede cúbica simples, (b) um diamante, estrutura típica *zinc-blend*, e (c) uma estrutura *würtzite* hexagonal.

### 2.1.3 Teorema de Bloch

Descrita a simetria de uma rede cristalina, somos conduzidos à abordagem de excitações elementares que possam se propagar pelo cristal. Esta excitação pode ser, por exemplo, uma onda de luz, térmica ou magnética, descrita por uma amplitude espacial  $\psi(\vec{r})$  na posição  $\vec{r}$ . Usando o operador de translação  $\hat{T}$ , e aplicando a uma função de onda  $\psi(\vec{r})$ , obtida da equação de Schrödinger,

$$\hat{T}\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + \vec{T}). \quad (2.9)$$

O teorema de Bloch diz que: a função de onda de uma partícula localizada num potencial periódico consiste do produto entre uma função envelope tipo onda plana e uma função periódica que possui a mesma periodicidade da rede. De modo que é válida a relação:

$$\hat{T}\psi(\vec{r}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{T})\psi(\vec{r}), \quad (2.10)$$

estabelecendo que os autoestados do operador de translação só mudam de fase quando passam de uma célula do cristal para outra. Desta forma, para valores definidos do vetor de onda  $\vec{k}$ , o teorema de Bloch diz que

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})u_{\vec{k}}(\vec{r}), \quad (2.11)$$

onde  $\vec{k}$  é um vetor constante real com dimensões de comprimento recíproco e  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$  satisfaz a relação

$$u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}). \quad (2.12)$$

O teorema de Bloch deve também ser satisfeito para a rede recíproca com vetor de onda  $\vec{k} + \vec{Q}$ , tornando-se suficiente o tratamento das excitações apenas na primeira zona de Brillouin da rede, onde todos os valores possíveis estão presentes nesta região. A dependência da frequência com o vetor de onda  $\omega(\vec{k})$  é chamada relação de dispersão e satisfaz:

$$\omega(\vec{k} + \vec{Q}) = \omega(\vec{k}), \quad (2.13)$$

assim, os valores permitidos de energia são funções de  $\vec{k}$  no interior da zona de Brillouin e apresentam descontinuidades nas fronteiras. As funções periódicas de Bloch, obedecendo a equação de Schrödinger nos fornece:

$$\hat{H}(\vec{k})u_{i\vec{k}}(\vec{r}) = \left[ -\frac{1}{2}(\nabla + i\vec{k})^2 + V(\vec{r}) \right] u_{i\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon_{i\vec{k}} u_{i\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.14)$$

Podemos agora afirmar que, a energia dos elétrons que constituem um cristal são localizados em regiões permitidas chamadas bandas de energia que, por sua vez, são separadas por regiões de energia que não existe a presença de elétrons. Essas regiões proibidas são chamadas de *gap* de energia ou *band gaps*. Através desta teoria de bandas de energia, podemos classificar os vários tipos de materiais em três grupos:

- Isolantes: apresentam bandas completamente preenchidas e um grande *gap* de energias proibidas separando o estado eletrônico fundamental (menor energia) dos estados excitados.
- Metais: possuem bandas parcialmente preenchidas e não apresentam *gaps* de energia, com isso, elétrons podem ser conduzidos mesmo  $T = 0K$ .
- Semicondutores: cristais intermediários entre metais e isolantes. Possuem *gap* pequeno, de modo que energias térmicas são suficientes para levar os elétrons aos estados excitados.
- Impurezas: são substâncias que difere da composição química do material ou composto geradas tanto naturalmente quando propositalmente, modificando a resistência dos elétrons no material.

Para um sólido tridimensional formado por uma base poliatômica, com  $p$  átomos em cada célula unitária, e um número  $N$  muito grande de células formando o cristal, haverão

$3pN$  graus de liberdade e conseqüentemente,  $3pN$  modos normais de vibração. Desses,  $3N$  são ramos acústicos ( $2N$  modos transversais - TA, e  $N$  modos longitudinais - LA) tendo a característica de que  $\omega(k) \propto k$  com  $k \rightarrow 0$ . Os outros,  $3(p-1)N$  ramos são transversais (TO) e longitudinais (LO) ópticos, com  $\omega(k)$  tendendo a uma constante não nula para  $k \rightarrow 0$ , mas, nem todos esses modos são opticamente ativos com respeito a interação com a radiação eletromagnética.

Para calcularmos a relação de dispersão dos modos normais de vibração em um sólido cristalino, encontramos sérias complicações devido a existência de inúmeras interações entre os íons existentes no cristal. Para contornarmos tais problemas, consideraremos uma teoria de campo médio desenvolvida por Loudon: o Modelo do Dielétrico Contínuo [38].

O modelo de dielétrico contínuo é completamente descrito por um par de equações fenomenológicas baseadas no deslocamento óptico  $\vec{w}$  entre íons de cargas opostas e o vetor polarização elétrica  $\vec{P}$ , criado à partir do deslocamento, em direções opostas, dos íons positivo e negativo, quando consideramos um modo de vibração óptico com grande comprimento de onda ( $\vec{k} \approx 0$ ). As equações são:

$$\begin{aligned}\vec{w} &= b_{11}\vec{w} + b_{12}\vec{E}, \\ \vec{P} &= b_{21}\vec{w} + b_{22}\vec{E}\end{aligned}\tag{2.15}$$

com  $b_{12} = b_{21}$ . Os dois *pontinhos* no vetor deslocamento  $\vec{w}$  correspondem a sua derivada segunda em relação ao tempo. Aqui,  $\vec{E}$  é o vetor campo elétrico e os coeficientes  $b$  estão relacionados com valores determinados experimentalmente.  $\vec{w}$  é dado pela relação entre a massa reduzida dos íons positivo e negativo ( $\mu$ ) dividida pelo volume de um único par iônico e o seu deslocamento relativo  $\vec{u} = u_+ - u_-$ , sendo,  $u_+$  o deslocamento relativo dos íons positivos e  $u_-$  dos íons negativos:

$$\vec{w} = \left(\frac{\mu}{V}\right)^{1/2} \vec{u}.\tag{2.16}$$

A massa reduzida dos íons é definida por:

$$\mu = \frac{M_+ M_-}{M_+ + M_-}.\tag{2.17}$$

Associado com a densidade de polarização elétrica há, em geral, um campo elétrico  $\vec{E}$  e um deslocamento elétrico  $\vec{D}$  que são relacionados por:

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P} = \epsilon\vec{E}.\tag{2.18}$$

As equações da eletrostática, assumindo que não há transferência de carga entre os íons, em unidades do sistema internacional SI são: [39]

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \cdot \vec{D} &= 0, \\ \vec{\nabla} \times \vec{E} &= -\partial \vec{B} / \partial t, \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{B} &= 0, \\ \vec{\nabla} \times \vec{H} &= \partial \vec{D} / \partial t.\end{aligned}\tag{2.19}$$

Sabendo que,  $\vec{E} = -\vec{\nabla}\phi$ , então:

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = \vec{\nabla} \times (-\vec{\nabla}\phi) = 0.\tag{2.20}$$

Considerando soluções periódicas tipo onda plana para  $\vec{P}$  e  $\vec{E}$ :  $\exp[i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)]$ , obtemos os dois tipos de soluções para os modos ópticos de vibração: os modos longitudinais e os transversais. Das equações (2.19), podemos afirmar que:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 0, \quad e \quad \vec{D} = \epsilon_0 \epsilon(\omega) \vec{E},\tag{2.21}$$

então:

$$\vec{k} \cdot \vec{D} = 0.\tag{2.22}$$

Isso só é verdade se os vetores  $\vec{D}$ ,  $\vec{E}$  e  $\vec{P}$  forem perpendiculares ao vetor de onda  $\vec{k}$ .

Por outro lado, da equação (2.20);

$$\vec{k} \times \vec{E} = 0,\tag{2.23}$$

com os vetores  $\vec{D}$ ,  $\vec{E}$  e  $\vec{P}$  paralelos ao vetor de onda  $\vec{k}$ .

Nos modos longitudinais, sendo  $\vec{P} \parallel \vec{k}$ , para que  $\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 0$ ,  $\vec{D} = 0$ . Isto está de acordo com a equação (2.18) se

$$\vec{E} = -4\pi\vec{P} \quad \text{---} \rightarrow \quad (\text{modos longitudinais})\tag{2.24}$$

com  $\epsilon = 0$ .

Para os modos transversais,  $\vec{E} \perp \vec{k}$  e, de acordo com a equação (2.23), isso só é verdade se o campo elétrico  $\vec{E}$  for nulo.

$$\vec{E} = 0 \quad \text{---} \rightarrow \quad (\text{modos transversais})\tag{2.25}$$

As equações (2.15) em conjunto com as equações da eletrostática (2.19), obtidas para

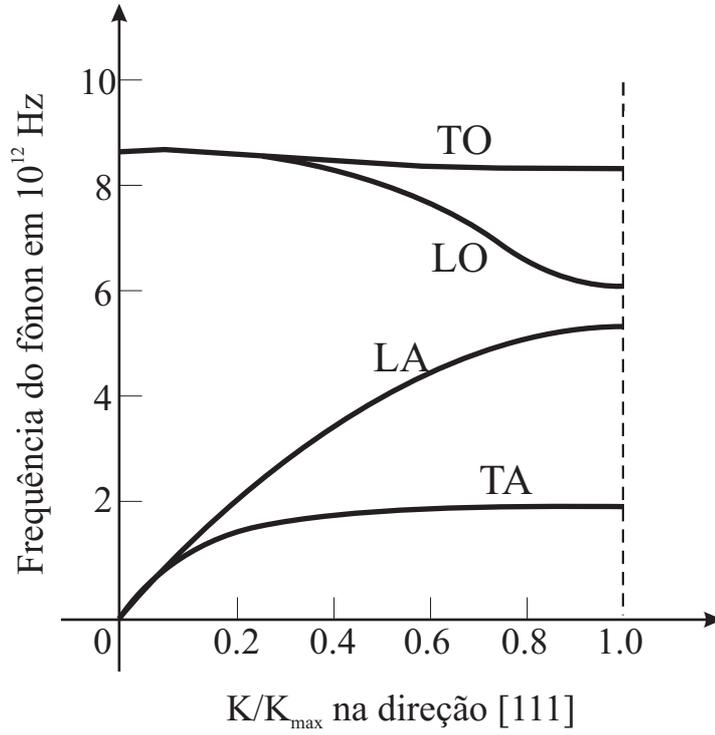


Figura 12: Relação de dispersão dos fonons na direção [111] para o Germânio Ge a uma temperatura de 80K. [40]

um material *bulk* nos dá soluções tidas como ondas longitudinais com frequência  $\omega_{LO}$  dada por:

$$\omega_{LO}^2 = -b_{11} + 4\pi b_{12}b_{21}/(1 + 4\pi b_{22}), \quad (2.26)$$

e soluções senoidal, tidas como ondas transversais, com frequência  $\omega_{TO}$  dada por:

$$\omega_{TO}^2 = -b_{11}. \quad (2.27)$$

Quando trabalhamos só com quantidades elétricas, o modelo pode ser ainda mais simplificado se caracterizado pela função dielétrica  $\epsilon(\omega)$  que é obtida das equações (2.15) pela eliminação de  $\vec{w}$  (assumindo que o movimento vibracional é proporcional a  $\exp[i\omega t]$ ), expresso em termos de  $\omega_{LO}$  e  $\omega_{TO}$ :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} \frac{\omega^2 - \omega_{LO}^2}{\omega^2 - \omega_{TO}^2}. \quad (2.28)$$

Esta é a função dielétrica para qualquer frequência  $\omega$ , onde,  $\epsilon_{\infty}$  é a função dielétrica constante devido a polarização eletrônica pura, dada por:

$$\epsilon_{\infty} = 1 + 4\pi b_{22}. \quad (2.29)$$

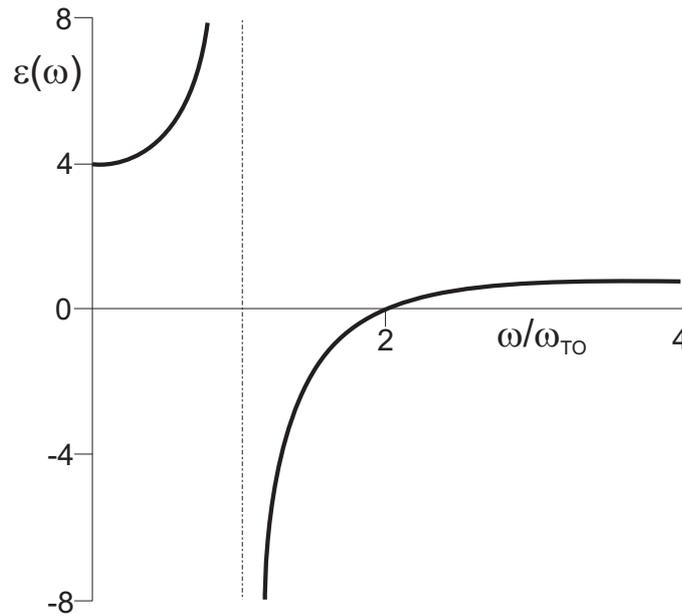


Figura 13: Gráfico da Função Dielétrica como função da frequência reduzida  $\omega/\omega_{TO}$ . [41]

O comportamento da função dielétrica como função da frequência reduzida  $\omega/\omega_{TO}$  é mostrada na Figura 13.

Um limite para a equação (2.28) é o valor de  $\epsilon(\omega)$  para frequência igual a zero:

$$\epsilon(0) = \epsilon_{\infty}(\omega_{LO}^2/\omega_{TO}^2), \quad (2.30)$$

que é conhecida como a relação de Lyddane-Sachs-Teller (LST) [42].

#### 2.1.4 Modelo de Loudon

Se pensarmos agora em conjuntos de átomos ligados, distribuídos repetidamente de forma periódica por todo o espaço, constituindo uma rede regular, estaremos analisando as chamadas estruturas cristalinas. Uma base para classificar os sólidos cristalinos é a natureza das forças que mantém unidos os átomos no ordenamento da rede cristalina. O estudo das propriedades dos materiais que apresentam estruturas cristalinas cúbicas são de grande interesse tecnológico principalmente quando estamos tratando da fabricação de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos. Um dos materiais mais aplicáveis a este propósito tecnológico é o Silício (Si), que apresenta uma estrutura cristalina tipo *zincblend*, que pode ser considerada como duas redes cúbicas de face centrada (fcc) distantes uma da outra por um vetor  $(a/4, a/4, a/4)$ , onde  $a$  é o menor comprimento da estrutura fcc, Figura 14.

Outros materiais de grande interesse tecnológico são os semicondutores baseados nos

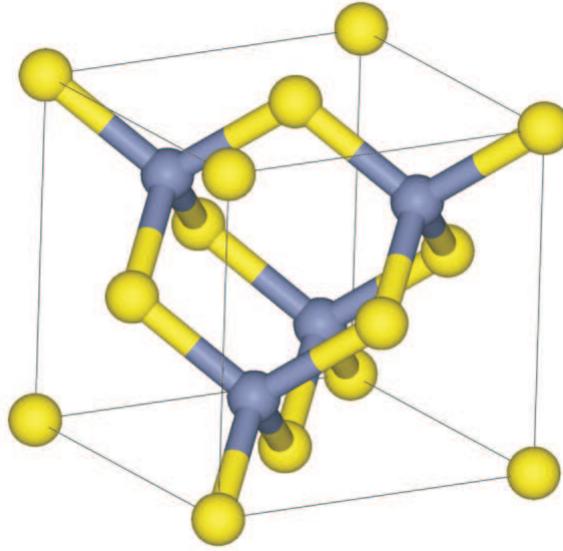


Figura 14: Célula unitária do ZnS. Estrutura cristalina tipo *zincblend*.

nitretos III-V (Ga-Al-N), isso porque eles possuem uma larga banda de energia, favorável a fabricação de *lasers* semicondutores com comprimento de onda no azul e ultra-violeta, bem como no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos que operem em condições de elevadas temperaturas. Esses nitretos ocorrem em estruturas tipo *zincblend* e *würtzite*, esta última, pode ser generalizada da primeira pela rotação de  $60^\circ$  nas ligações tetraédricas adjacente com relação ao eixo comum entre elas, Figura 15. O cristal *würtzite* tem uma estrutura de célula unitária diferente (quatro átomos por célula unitária, com nove fonons ópticos e três fonons acústicos para um dado vetor de onda), bem como uma baixa simetria, quando comparado com os típicos semicondutores III-V e II-IV com estrutura cristalina tipo *zincblend*. O confinamento de fonons ópticos nestes materiais apresenta uma natureza complexa com importantes propriedades físicas ainda não entendidas completamente.

As estruturas *würtzite* hexagonais são cristais uniaxiais com o eixo óptico coincidindo com o eixo  $z$  cartesiano, que é perpendicular aos hexágonos (formando o plano  $xy$ ). Para estes tipos de cristais, como GaN e AlN, Loudon desenvolveu um modelo que descreve os fonons ópticos longitudinais considerando um ângulo  $\theta$  entre o eixo de cristalização  $c$  e o vetor de onda  $\vec{q}$ , e substituindo a constante dielétrica isotrópica de um cristal cúbico  $\epsilon(\omega)$  por suas componentes nas direções paralela,  $\epsilon_{\parallel}(\omega)$ , e perpendicular,  $\epsilon_{\perp}(\omega)$ , ao eixo- $c$ , definindo assim o tensor  $\epsilon(\omega)$  dado por: [43]

$$\epsilon(\omega) = \begin{pmatrix} \epsilon_{\perp}(\omega) & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{\perp}(\omega) & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\parallel}(\omega) \end{pmatrix} \quad (2.31)$$

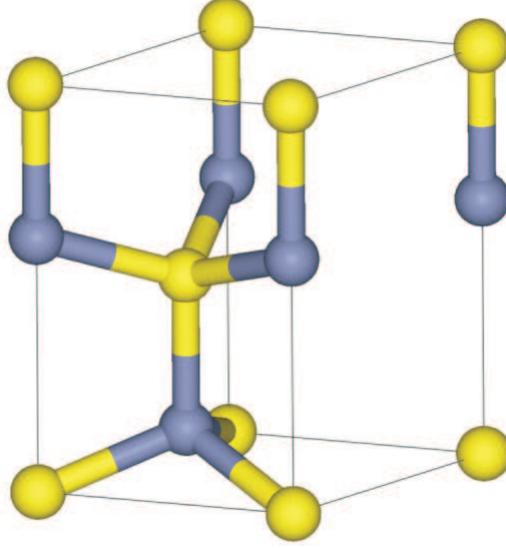


Figura 15: Célula unitária do ZnS. Estrutura cristalina tipo *würtzite*.

com

$$\epsilon_{\perp}(\omega) = \epsilon_{\perp}(\infty) \frac{\omega^2 - \omega_{LO,\perp}^2}{\omega^2 - \omega_{TO,\perp}^2} \quad (2.32)$$

e

$$\epsilon_{\parallel}(\omega) = \epsilon_{\parallel}(\infty) \frac{\omega^2 - \omega_{LO,\parallel}^2}{\omega^2 - \omega_{TO,\parallel}^2} \quad (2.33)$$

como exigido pela relação LST. Na maioria das vezes, o eixo- $c$  é tido na direção- $z$ , desta forma, a componente paralela da função dielétrica pode ser indicada também por  $\epsilon_z(\omega)$ .

Devido a anisotropia do cristal, a frequência dos fonons ópticos polarizados ao longo do eixo óptico é diferente da polarizada no plano  $xy$ , desta forma, há dois tipos de onda de fonon: as ondas ditas ordinárias, que apresentam simetria  $E_1$ , são transversais e polarizadas no plano perpendicular a direção  $z$  onde, para qualquer  $\theta$ , ambos o campo elétrico  $\vec{E}$  e a polarização elétrica  $\vec{P}$  são perpendiculares ao eixo- $c$  e ao vetor de onda  $\vec{q}$  simultaneamente, e as ondas chamadas extraordinárias, cuja orientação dos vetores  $\vec{E}$ ,  $\vec{P}$  e  $\vec{q}$  com respeito ao eixo- $c$  não são tão simples como no caso anterior. Existem duas ondas extraordinárias, uma associada com as vibrações polarizadas perpendiculares ao eixo- $c$  e tendo simetria  $A_1$  e outra associada com as vibrações paralelas ao eixo- $c$ , com simetria  $E_1$ . Para  $\theta = 0$ , um desses modos é longitudinal óptico com simetria  $A_1(LO)$  e o outro é transversal óptico com simetria  $E_1(TO)$ . Como  $\theta$  varia entre 0 e  $\pi/2$ , os modos em geral são mistos, não apresentando caráter puramente longitudinal ou transversal, bem como simetria puramente  $A_1$  ou  $E_1$ . Nestas direções de polarização, apenas um grupo de

três dos nove fonons ópticos de volume são ativos na região do espectro infra-vermelho e Raman no ponto  $\Gamma$  da zona de Brillouin. Dois deles são ondas extraordinárias associadas com as vibrações polarizadas na direção  $z$  e no plano  $xy$ . O modo polarizado na direção  $z$  tem simetria  $A_1(z)$ , enquanto o polarizado no plano  $xy$  tem simetria  $E_1(xy)$ . O outro é uma onda ordinária, que é sempre transversal e polarizada no plano  $xy$  com simetria  $E_1(xy)$ .

Os modos de fonons ópticos que se propagam em um cristal são governados pelas equações de Maxwell do eletromagnetismo (2.19) que, para meios não magnéticos, temos  $\mu_0 = 1$  e a equação para o campo magnético fica:

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \partial \vec{D} / \partial t \quad (2.34)$$

Assumindo que o nosso sistema possui simetria translacional, considerando apenas os modos de fonons ópticos de grandes comprimentos de onda, ativos na região do infra-vermelho e Raman. De acordo com o modelo do dielétrico contínuo e o modelo de Loudon, descritos anteriormente, a função dielétrica que caracteriza os modos de vibração em cada camada do sistema é descrita como nas equações (2.32) e (2.33), onde  $\omega_{LO,\parallel}$ ,  $\omega_{TO,\parallel}$ ,  $\omega_{LO,\perp}$  e  $\omega_{TO,\perp}$ , são as frequências características dos modos  $A_1(LO)$ ,  $A_1(TO)$ ,  $E_1(LO)$ ,  $E_1(TO)$ , respectivamente. Lembrando que, para um certo material a igualdade  $\epsilon_{\parallel}(\infty) = \epsilon_{\perp}(\infty)$  é satisfeita.

Considerando soluções tipo ondas planas, o campo eletromagnético é proporcional a  $\exp(i\vec{q} \cdot \vec{r} - i\omega t)$  propagando através de um meio isotrópico. A equação de Maxwell  $\nabla \cdot \vec{D} = 0$  nos fornece duas soluções. Uma solução dita trivial:

$$\epsilon(\omega) = 0 \quad (2.35)$$

que são os modos longitudinais, com  $\omega = \omega_{LO}$ . E a segunda solução, que é a condição de transversalidade entre o campo elétrico  $\vec{E}$  e o vetor de onda  $\vec{q}$ :

$$\vec{q} \cdot \vec{E} = 0 \quad (2.36)$$

sendo,  $\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E} = \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E} = -(\partial/\partial t)\vec{\nabla} \times \vec{B}$ , então:

$$-\nabla^2 \vec{E} = -\partial/\partial t(\partial \vec{D}/\partial t) \quad (2.37)$$

que, escrita apenas em função do campo elétrico, considerando a equação constitutiva  $\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon(\omega) \vec{E}$ , fica:

$$\nabla^2 \vec{E} = [\epsilon(\omega)/c^2] \partial^2 \vec{E} / \partial t^2 \quad (2.38)$$

portanto

$$q^2 = \epsilon(\omega)\omega^2/c^2, \quad (2.39)$$

que é a relação de dispersão para os modos transversais. Definindo a velocidade da luz no vácuo como  $c^2 = (\mu_0\epsilon_0)^{-1}$ . Com a função dielétrica  $\epsilon(\omega)$  dada pela equação (2.28), os limites para os modos de volume são:

- $q \sim \epsilon(0)^{1/2}\omega/c$  quando  $\omega \ll \omega_{TO}$
- $q \rightarrow \infty$  quando  $\omega \rightarrow \omega_{TO}$
- $q$  é puramente imaginário para  $\omega_{TO} < \omega < \omega_{LO}$ . Esta é a região onde os modos de fonons de superfície se propagam.
- $q \rightarrow 0$  quando  $\omega \rightarrow \omega_{LO}$
- $q \sim \epsilon(\infty)^{1/2}\omega/c$  quando  $\omega \rightarrow \infty$

### 2.1.5 Hamiltoniano de Interação de Fröhlich

Um dos mais importantes métodos de espalhamento de fonons em semicondutores ocorre quando portadores de cargas interagem com a polarização elétrica  $\vec{P}(\vec{r})$ , produzida pelo deslocamento relativo dos íons positivos e negativos [33]. A interação de fonons ópticos polares longitudinais com tais portadores de cargas é referida como a interação de Fröhlich, e é descrita pelo Hamiltoniano de Fröhlich [44].

Em nossa análise do Hamiltoniano de interação de Fröhlich, a energia potencial associada com a interação de Fröhlich será dada por  $\phi_{Fr}(\vec{r})$ , que está relacionada com a polarização através de

$$\nabla^2\phi_{Fr}(\vec{r}) = 4\pi e\nabla \cdot \vec{P}(\vec{r}). \quad (2.40)$$

Em termos dos operadores de criação e aniquilação de fonons,  $a_{\vec{q}}$  e  $a_{\vec{q}}^\dagger$ ,  $\vec{P}(\vec{r})$  pode ser escrito como

$$\vec{P}(\vec{r}) = \zeta \sum_{j=1,2,3} \int \frac{d^3\vec{q}}{(2\pi)^3} \left[ a_{\vec{q}} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) \vec{e}_{\vec{q},j} + a_{\vec{q}}^\dagger \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) \vec{e}_{\vec{q},j}^* \right] \quad (2.41)$$

onde  $\vec{e}_{\vec{q},j}$  representa o vetor de polarização associado com  $\vec{P}(\vec{r})$ .  $\zeta$  é a constante de acoplamento e  $\vec{q}$  é p vetor de onda do fonon; então:

$$4\pi\nabla \cdot \vec{P}(\vec{r}) = 4\pi i\zeta \sum_{j=1,2,3} \int \frac{d^3\vec{q}}{(2\pi)^3} \left[ a_{\vec{q}} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) \vec{q} \cdot \vec{e}_{\vec{q},j} - a_{\vec{q}}^\dagger \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) \vec{q} \cdot \vec{e}_{\vec{q},j}^* \right] \quad (2.42)$$

Para os modos de fonons ópticos longitudinais a distância entre os planos de cargas opostas varia, e neste caso  $\vec{e}_{\vec{q},j}$  é paralelo a  $\vec{q}$ . Para os modos ópticos transversais, a distância entre os planos de cargas permanece fixa, negligenciando contribuições de  $\vec{P}(\vec{r})$ . Para esses fonons,  $\vec{e}_{\vec{q},j} \cdot \vec{q} = 0$ , e portanto;

$$4\pi\nabla \cdot \vec{P}(\vec{r}) = 4\pi i\zeta \int \frac{d^3\vec{q}}{(2\pi)^3} \left[ a_{\vec{q}} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) q - a_{\vec{q}}^\dagger \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) q \right]. \quad (2.43)$$

A energia potencial associada com a interação de Fröhlich é dada por

$$H_{Fr} = \phi_{Fr}(\vec{r}) = -4\pi i e \zeta \int \frac{d^3\vec{q}}{(2\pi)^3} \frac{1}{q} \left[ a_{\vec{q}} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) q - a_{\vec{q}}^\dagger \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) q \right], \quad (2.44)$$

onde  $H_{Fr}$  é o Hamiltoniano de interação de Fröhlich [45].

A dependência de  $\phi_{Fr}(\vec{r})$  com  $q^{-1}$  é a familiar interação de Coulomb.

## 2.2 Fonons de Superfície

Considerando uma geometria onde há duas interfaces, em  $z = 0$  e  $z = -L$ , que separam três materiais polares diferentes  $A$ ,  $B$  e  $C$  caracterizados pelas funções dielétricas  $\epsilon_A$ ,  $\epsilon_B(\omega)$  e  $\epsilon_C$  como mostra a Figura 16, com o eixo  $z$  perpendicular as interfaces e ao eixo  $x$ . Resolvendo as equações de movimento dentro de cada camada, considerando a direção de propagação dos modos como sendo a direção  $x$ . O campo elétrico polarizado é do tipo:

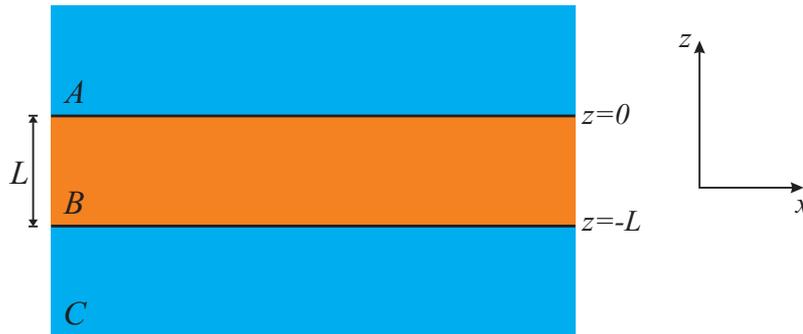


Figura 16: Estrutura de uma tricamada semicondutora. Os meios A e C são assumidos como sendo o vácuo ou a safira, enquanto o meio B é formado pelo Nitreto de Gálio (GaN) ou Nitreto de Alumínio (AlN).

$$\vec{E}_j(\vec{r}, t) = (E_{xj}, 0, E_{zj}) \exp(iq_x x - i\omega t) \exp(iq_z z), \quad (2.45)$$

onde  $j = A, B$ . O vetor de onda  $q_x$  deve ser o mesmo para os dois meios. Substituindo a equação (2.45) nas equações de Maxwell, (2.19) os vetores de onda devem obedecer a

$$q_x^2 + q_{zj}^2 = \epsilon_j(\omega)\omega^2/c^2. \quad (2.46)$$

Para que os modos sejam localizados, o campo elétrico  $\vec{E}$  deve decair com a distância da interface. Assim,  $q_{zj}$  deve necessariamente ser complexo em ambos os meios,  $Im(q_{zA}) > 0$  e  $Im(q_{zC}) < 0$ , assim, quando  $\epsilon_j(\omega)$  for real:

$$q_x^2 > \epsilon_j(\omega)\omega^2/c^2. \quad (2.47)$$

Das equações (2.38) e (2.39), temos que:

$$d^2E/dz^2 = -q_z^2E \quad (2.48)$$

que é uma equação homogênea de segunda ordem, com soluções do tipo  $C\exp[\pm iq_z z]$ , onde  $C$  é uma constante. A solução geral é então, uma combinação linear destas soluções:

$$E_{xj} = A_j \exp(iq_{zj}z) + B_j \exp(-iq_{zj}z). \quad (2.49)$$

Tomando a equação de Maxwell,  $\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 0$ , encontramos:

$$E_{zj} = -\frac{q_x}{q_{zj}} \left[ A_j \exp(iq_{zj}z) - B_j \exp(-iq_{zj}z) \right] \quad (2.50)$$

e, da equação para o campo magnético,  $\vec{\nabla} \times \vec{H} = \partial \vec{D} / \partial t$ , teremos:

$$H_{yj} = \frac{\omega \epsilon_0 \epsilon(\omega)}{q_{zj}} \left[ A_j \exp(iq_{zj}z) - B_j \exp(-iq_{zj}z) \right]. \quad (2.51)$$

A condição de localização é que  $q_{zj} = ik_{zj}$  seja imaginário puro. As equações para os campos eletromagnéticos são:

$$E_{xj} = A_j \exp(-k_{zj}z) + B_j \exp(k_{zj}z). \quad (2.52)$$

$$E_{zj} = \frac{iq_x}{k_{zj}} \left[ A_j \exp(-k_{zj}z) - B_j \exp(k_{zj}z) \right]. \quad (2.53)$$

$$H_{yj} = -\frac{i\omega \epsilon_0 \epsilon(\omega)}{k_{zj}} \left[ A_j \exp(-k_{zj}z) - B_j \exp(k_{zj}z) \right] \quad (2.54)$$

onde:

$$k_{zj} = (q_x^2 - \epsilon_j(\omega)\omega^2/c^2)^{1/2} \quad \text{se} \quad q_x^2 > \epsilon_j(\omega)\omega^2/c^2 \quad (2.55)$$

e

$$k_{zj} = i(\epsilon_j(\omega)\omega^2/c^2 - q_x^2)^{1/2} \quad \text{se } q_x^2 < \epsilon_j(\omega)\omega^2/c^2. \quad (2.56)$$

Para o caso da tricamada semicondutora, as condições de localização em ambos os meios  $A$  e  $C$  para que  $q_{zj}$  seja imaginário puro são:

$$q_{zA} = ik_A \quad \text{e} \quad q_{zC} = -ik_C. \quad (2.57)$$

Os campos elétricos em cada meio são então dados por:

$$E_{xA} = A_A \exp[-k_A z], \quad (2.58)$$

$$E_{zA} = \frac{iq_x}{k_A} A_A \exp[-k_A z], \quad (2.59)$$

$$E_{xB} = A_B \exp[iq_{zB} z] + B_B \exp[-iq_{zB} z], \quad (2.60)$$

$$E_{zB} = \frac{-q_x}{q_{zB}} \left( A_B \exp[iq_{zB} z] - B_B \exp[-iq_{zB} z] \right), \quad (2.61)$$

$$E_{xC} = A_C \exp[k_C z], \quad (2.62)$$

$$E_{zC} = \frac{-iq_x}{k_C} A_C \exp[k_C z]. \quad (2.63)$$

Considerando as condições de contorno: continuidade da correspondente normal do vetor deslocamento elétrico e da componente tangencial do campo elétrico, nas interfaces temos;

em  $z = 0$ :

$$\begin{aligned} E_{xA} &= E_{xB} \\ \epsilon_A E_{zA} &= \epsilon_B(\omega) E_{zB}, \end{aligned} \quad (2.64)$$

em  $z = -L$ :

$$\begin{aligned} E_{xB} &= E_{xC} \\ \epsilon_B(\omega) E_{zB} &= \epsilon_C E_{zC}, \end{aligned} \quad (2.65)$$

obtendo assim, um sistema de equações que pode ser escrito na forma matricial, cuja solução desejada será quando o determinante da matriz  $4 \times 4$  for nulo.

$$\begin{aligned} A_A - A_B - B_B &= 0 \\ \gamma_A A_A + \gamma_B A_B - \gamma_B B_B &= 0 \\ A_B f_B^{-1} + B_B f_B - A_C f_C^{-1} &= 0 \\ \gamma_B f_B^{-1} A_B - \gamma_B f_B B_B - \gamma_C f_C^{-1} A_C &= 0 \end{aligned} \quad (2.66)$$

com

$$\det \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 & -1 \\ \gamma_A & \gamma_B & 0 & -\gamma_B \\ 0 & f_B^{-1} & -f_C^{-1} & f_B \\ 0 & \gamma_B f_B^{-1} & -\gamma_C f_C^{-1} & -\gamma_B f_B \end{pmatrix} = 0. \quad (2.67)$$

onde:

$$\begin{aligned} \gamma_A &= i\epsilon_A/k_A & f_B &= \exp(iq_{zB}L) \\ \gamma_B &= \epsilon_B(\omega)/q_{zB} & f_B^{-1} &= \exp(-iq_{zB}L) \\ \gamma_C &= i\epsilon_C/k_C & f_C^{-1} &= \exp(-k_C L). \end{aligned} \quad (2.68)$$

que nos dá a relação de dispersão para fonons ópticos de superfície.

$$f_B \frac{\epsilon_B(\omega)k_C + i\epsilon_C q_{zB}}{\epsilon_B(\omega)k_C - i\epsilon_C q_{zB}} = f_B^{-1} \frac{\epsilon_B(\omega)k_A - i\epsilon_A q_{zB}}{\epsilon_B(\omega)k_A + i\epsilon_A q_{zB}}, \quad (2.69)$$

com  $k_A$  e  $k_C$  maiores que zero. Se considerarmos os meios  $A$  e  $C$  formados pelo mesmo material  $\epsilon_A = \epsilon_C = \epsilon$  e  $k_A = k_C = k$ , a equação (2.69) é simplificada para:

$$f_B \frac{\epsilon_B k + i\epsilon q_{zB}}{i\epsilon q_{zB} - \epsilon_B k} = f_B^{-1} \frac{i\epsilon q_{zB} - \epsilon_B k}{\epsilon_B k + i\epsilon q_{zB}} \quad (2.70)$$

As curvas de dispersão para os modos de fonons ópticos são mostradas na Figura 17. Quando consideramos estruturas que apresentam interfaces abruptas, os dois modos de fonons de superfície existentes estão localizados acima do único modo de volume, num intervalo próximo as frequências  $\omega_{LO(A1)}$  e  $\omega_{LO(E1)}$  dos semicondutores constituintes. Todos os modos nascem a partir da linha da luz, definida pela equação  $\omega = cq_x$  e, logo após seu surgimento, eles tendem a um contínuo. A largura do *gap* existente entre os dois modos de superfície apresentam uma forte dependência proporcional a espessura do meio  $B$  (filme).

## 2.3 Super-redes Periódicas

Uma das estruturas mais estudadas, crescidas por MBE, são as super-redes. Estruturas propostas em 1970 pelos pesquisadores Esaki e Tsu [47], as super-redes são formadas pelo crescimento periódico e alternado de camadas (espessura  $\approx 10 - 100$  nm) de dois semicondutores com energias de *gap* diferentes. Por ser uma estrutura artificial, seu controle dimensional favorece quaisquer alterações, tanto na espessura das camadas, quanto no tamanho da célula unitária, convenientes a realização de um determinado estudo de in-

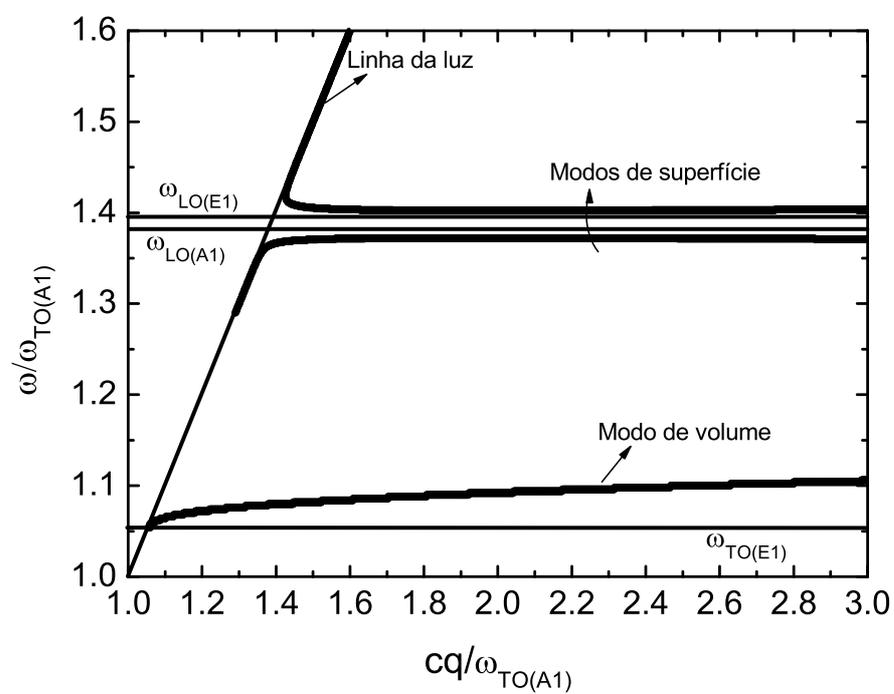


Figura 17: Curva de dispersão com relação a frequência reduzida e o vetor de onda  $q_x$  para uma estrutura tipo filme fino formada pelo GaN e o vácuo, com  $L = 20$  nm. [46]

teresse. A escolha das dimensões, a escala de comprimento, e a simetria artificial das super-redes acarretam profundas modificações nas propriedades eletrônicas, ópticas, vibracionais e magnéticas das super-redes.

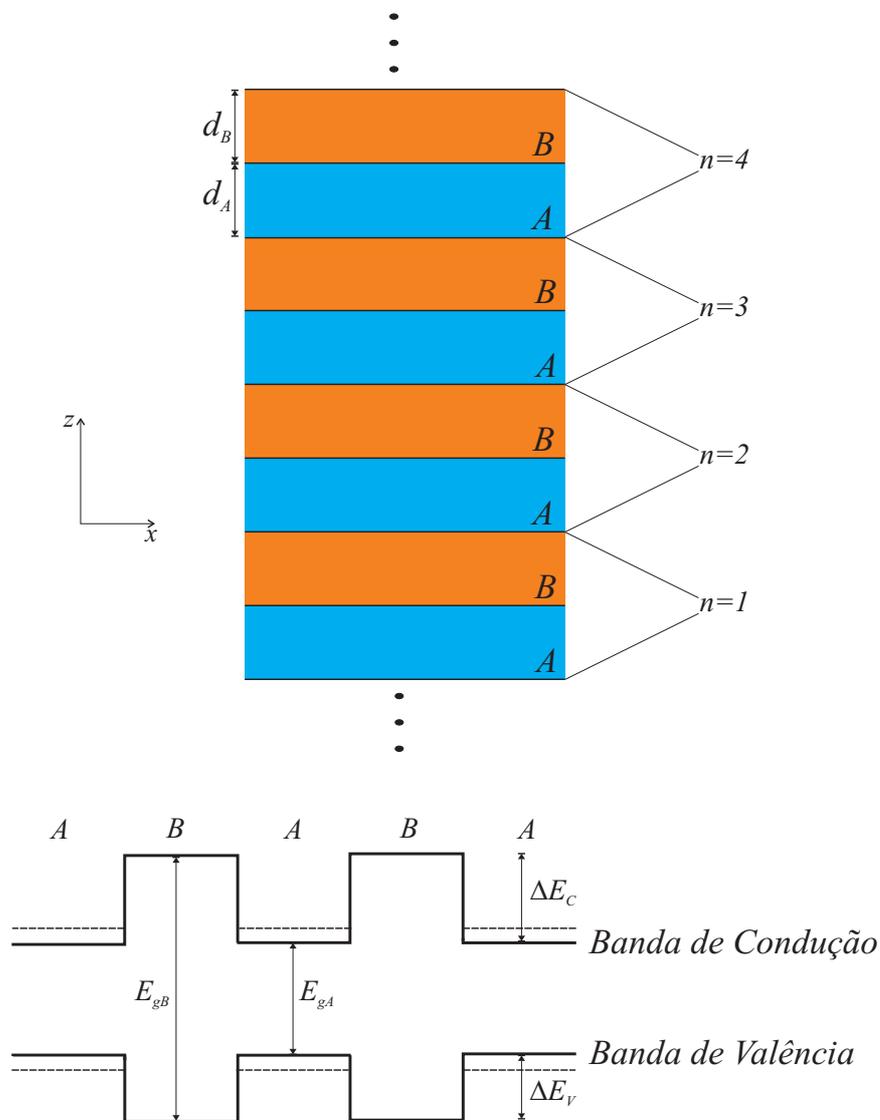


Figura 18: Diagrama esquemático de uma super-rede periódica binária AB e das bandas de energia, mostrando as regiões de confinamento de elétrons ou buracos (linhas tracejadas) em uma super-rede binária. Também são mostrados os *band offset* da banda de valência ( $\Delta E_v$ ) e de condução ( $\Delta E_c$ )

Como a super-rede é formada por materiais com energia de *gap* diferentes, haverá uma descontinuidade de energia nas interfaces entre as duas camadas adjacentes. Se fizermos uma comparação entre uma super-rede e uma rede cristalina, observaremos que a formação de poços de potencial separados por barreiras é análogo nas duas estruturas, onde, esses poços de potencial, numa super-rede, se comportam como macro-átomos numa rede cristalina com um distanciamento maior (análogo ao parâmetro de rede), e deste com-

portamento semelhante, surge o nome super-redes cristalinas. Como exemplo, ilustramos na Figura 18 uma super-rede binária, cuja célula unitária  $AB$  é repetida infinitamente e o diagrama esquemático das bandas de energia, mostrando as regiões de confinamento de elétrons ou buracos em uma super-rede binária  $AB$ . Aqui, o meio  $A$ , representa o poço (GaN), com espessura  $d_A$ , enquanto o meio  $B$ , representa a barreira (AlN), tendo espessura  $d_B$ . Cada célula unitária é identificada pelo índice  $n$  e comprimento  $L = d_A + d_B$ , originando uma nova zona de Brillouin,  $-\pi/L \leq k \leq \pi/L$ , associada com este comprimento  $L$  e a componente do vetor de onda correspondente. Neste caso ilustrado, o *gap* da banda de energia do poço  $A$  ( $E_{g(A)}$ ) é menor que o *gap* da barreira  $B$  ( $E_{g(B)}$ ), o comprimento das bandas de condução e de valência de  $A$  e  $B$  são diferentes, e esta diferença é chamada de *band offset*, que produz um potencial responsável pelo confinamento das cargas (elétrons ou buracos) em uma única camada.

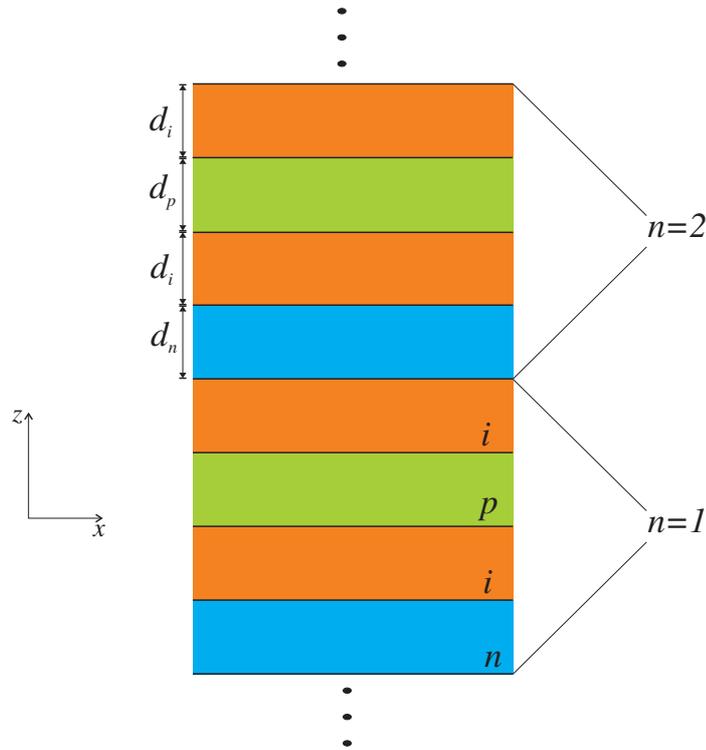


Figura 19: Ilustração esquemática de uma super-rede tipo *nipi* de período  $L$ .

Devido a simetria translacional na direção paralela aos planos das interfaces, uma super-rede é um tipo de nanoestrutura bidimensional. Sabemos que, quando as dimensões de um sistema são comparáveis ao comprimento de onda de De Broglie ( $\lambda_B$ ), o movimento dos portadores neste sistema torna-se quantizado, implicando mudanças no espectro energético e nas propriedades dinâmicas dos portadores. Se somente uma das dimensões é comparável a  $\lambda_B$ , diz-se que o sistema comporta-se dinamicamente como um sistema bidimensional (super-redes, poços quânticos), se o movimento for limitado

em duas e depois três direções, serão obtidos sistemas unidimensionais (fios quânticos) e zero-dimensionais (pontos quânticos).

Um ponto importante na compreensão das interações superficiais e de interface entre diferentes materiais, alvo de um grande número de trabalhos científicos, é a desordem causada pelo acoplamento de materiais semicondutores altamente dopados. A incorporação de átomos dopantes introduz uma desordem aleatória no sistema, elevando o número de elétrons livres, aumentando a interação coulombiana no sistema, causando fortes modificações nas propriedades dos materiais. Estruturas complexas como super-redes envolvendo diferentes semicondutores dopados, nos permite observar a desordem induzida nessas estruturas através das propriedades relacionadas a localização das cargas, bem como o surgimento de diferentes acoplamentos entre estados eletrônicos do sistema. Um exemplo de super-rede semicondutora dopada é a chamada super-rede tipo *nipi* [48], mostrada na Figura 19, onde uma camada é constituída de um semicondutor tipo *n* (semicondutor que possui excesso de carga negativa) com espessura  $d_n$ , outra camada é um semicondutor tipo *p* (semicondutor com excesso de carga positiva) com espessura  $d_p$ , Figura 20, e a camada entre elas, é um semicondutor intrínseco ou isolante, indicado pelo índice *i*, com espessura  $d_i$ . O comprimento da célula unitária desta super-rede dopada é  $L = d_n + d_p + 2d_i$ , e cada célula é identificada pelo índice *n*, como no exemplo anterior.

### 2.3.1 Super-rede Periódica Semi-infinita

Para o estudo dos fonons ópticos polares em heteroestruturas compostas pelos materiais GaN e AlN, formando uma super-rede semi-infinita do tipo: substrato/ AlN/  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ / GaN/  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ / ..., onde o substrato considerado é um meio dielétrico transparente como o vácuo ou a safira, Figura 21, seguimos a aproximação macroscópica do dielétrico contínuo, equação (2.28), e os campos associados com os modos ópticos polares em cada camada satisfazem as equações de Maxwell para o regime retardado,  $\omega = cq_x$  [49, 50]. Negligenciando quaisquer efeitos de *strain*, e obedecendo a simetria do cristal, a forma matricial do tensor dielétrico  $\epsilon(\omega)$  em cada meio é dada pela equação (2.31), onde, as funções dielétricas perpendicular e paralela ao eixo *z* foram descritas na equação (2.32) e (2.33).

Resolvendo as equações de Maxwell, os campos eletromagnéticos associados com os modos de fonons ópticos em uma dada camada  $j(j = A, B, C)$  são os mesmo descritos anteriormente nas equações (2.49), (2.50) e (2.51).

A célula unitária da super-rede tem espessura  $L = d_A + 2d_B + d_C$ , onde  $d_j$  é a espessura

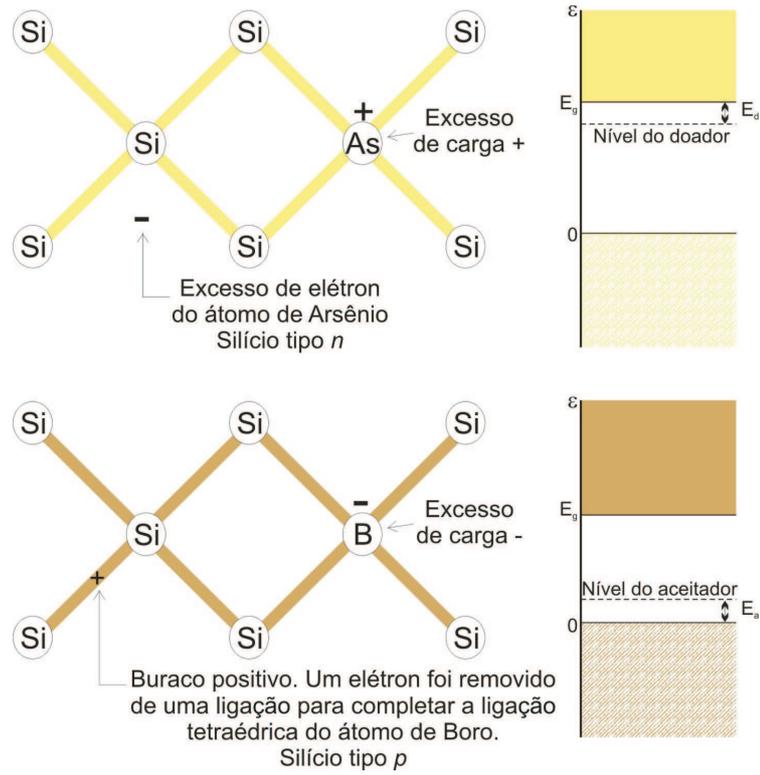


Figura 20: Cargas associadas com o átomo de Silício dopado com Arsênio e Boro, formando um semiconductor tipo  $n$  e tipo  $p$ , respectivamente.

da camada  $j$  ( $j = A, B, C$ ). Para os modos de volume em uma super-rede, as equações dos campos eletromagnéticos em cada camada são:

$$E_{xj} = A_j^n \exp(iq_{zj}z) + B_j^n \exp(-iq_{zj}z), \quad (2.71)$$

$$E_{zj} = -\frac{q_x \epsilon_{\perp,j}}{q_{zj} \epsilon_{\parallel,j}} \left[ A_j^n \exp(iq_{zj}z) - B_j^n \exp(-iq_{zj}z) \right], \quad (2.72)$$

$$H_{yj} = \frac{\omega}{c} \frac{\epsilon_{\perp,j}^2}{q_{zj} \epsilon_{\parallel,j}} \left[ A_j^n \exp(iq_{zj}z) - B_j^n \exp(-iq_{zj}z) \right]. \quad (2.73)$$

Onde:

$$q_{zj}^2 = \epsilon_{\perp,j} \left( \frac{\omega^2}{c^2} - \frac{q_x^2}{\epsilon_{\parallel,j}} \right). \quad (2.74)$$

Essas equações, junto com as condições de contorno [continuidade da componente tangencial do campo elétrico e continuidade da componente normal do deslocamento elétrico, equações (2.64) e (2.65)] na  $n$ -ésima célula unitária, das interfaces  $z = nL + d_A$  (AlN/  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ),  $z = nL + d_A + d_B$  ( $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ ),  $z = nL + d_A + d_B + d_C$  ( $\text{GaN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ) e  $z = (n + 1)L$  ( $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{AlN}$ ), e levando em conta os fatores de

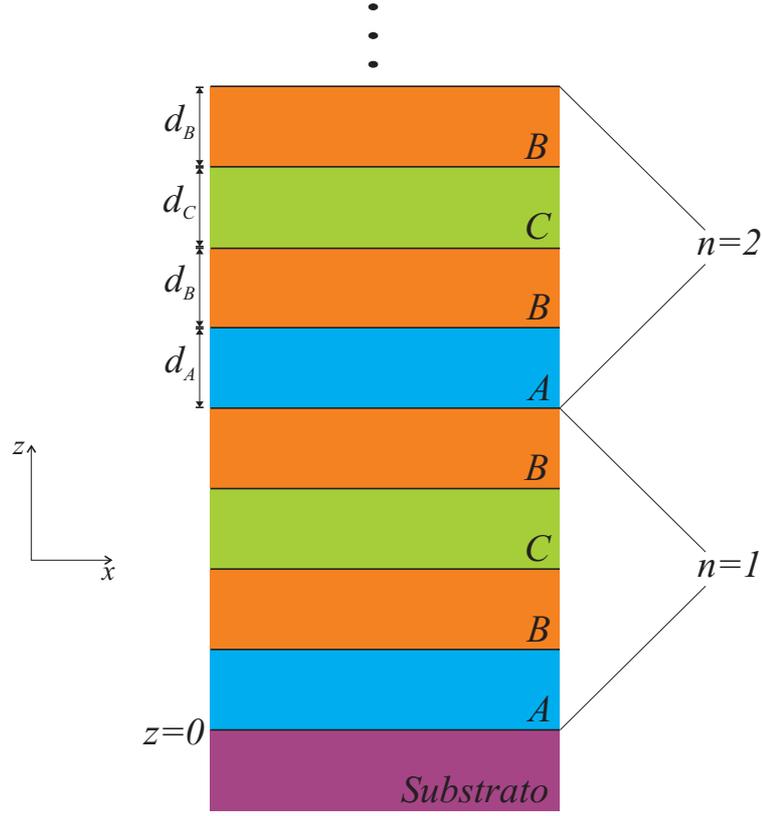


Figura 21: Ilustração esquemática de uma super-rede semi-infinita substrato/ AlN/ Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/ GaN/ Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/ ...

fase, nos dá:

$$\begin{aligned}
 A_A^n f_A + B_A^n f_A^{-1} - A_B^n - B_B^n &= 0 \\
 \gamma_A A_A^n f_A - \gamma_A B_A^n f_A^{-1} - \gamma_B A_B^n + \gamma_B B_B^n &= 0 \\
 A_B^n f_B + B_B^n f_B^{-1} - A_C^n - B_C^n &= 0 \\
 \gamma_B A_B^n f_B - \gamma_B B_B^n f_B^{-1} - \gamma_C A_C^n + \gamma_C B_C^n &= 0 \\
 A_C^n f_C + B_C^n f_C^{-1} - A_B^n - B_B^n &= 0 \\
 \gamma_C A_C^n f_C - \gamma_C B_C^n f_C^{-1} - \gamma_B A_B^n + \gamma_B B_B^n &= 0 \\
 A_B^n f_B + B_B^n f_B^{-1} - A_A^{n+1} - B_A^{n+1} &= 0 \\
 \gamma_B A_B^n f_B - \gamma_B B_B^n f_B^{-1} - \gamma_A A_A^{n+1} + \gamma_A B_A^{n+1} &= 0
 \end{aligned} \tag{2.75}$$

onde  $\gamma_j = \epsilon_j(\omega)/q_{zj}$ ,  $f_j = \exp(iq_{zj}L)$  e  $f_j^{-1} = \exp(-iq_{zj}L)$ , com  $j = A, B, C$ .

Para simplificarmos os cálculos, introduziremos o formalismo da matriz transferência [51], definindo para cada meio um vetor coluna com duas componentes, formado pelos coeficientes dos campos eletromagnéticos, ou seja:

$$|A_j^n\rangle = \begin{bmatrix} A_j^n \\ B_j^n \end{bmatrix}. \tag{2.76}$$

O sistema de equações (2.75) pode agora ser escrito na forma de um sistema de matrizes como:

$$\begin{aligned} M_A|A_A^n\rangle &= N_B|A_B^n\rangle, \\ M_B|A_B^n\rangle &= N_C|A_C^n\rangle, \\ M_C|A_C^n\rangle &= N_B|A_B^n\rangle, \\ M_B|A_B^n\rangle &= N_A|A_A^{n+1}\rangle, \end{aligned} \quad (2.77)$$

onde as matrizes  $\bar{M}_j$  e  $\bar{N}_j$  são definidas como:

$$\bar{M}_j = \begin{bmatrix} f_j & f_j^{-1} \\ \gamma_j f_j & -\gamma_j f_j^{-1} \end{bmatrix} \quad (2.78)$$

e

$$\bar{N}_j = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ \gamma_j & -\gamma_j \end{bmatrix}. \quad (2.79)$$

Usando as equações (2.77), podemos facilmente deduzir que:

$$|A_A^{n+1}\rangle = \bar{T}|A_A^n\rangle, \quad (2.80)$$

onde  $\bar{T}$  é a chamada matriz transferência, cujo objetivo é relacionar as amplitudes do campo eletromagnético de um ponto na célula  $n$  com o ponto equivalente na célula  $n + 1$ . A matriz  $\bar{T}$  é definida como:

$$\bar{T} = \bar{N}_A^{-1} \bar{M}_B \bar{N}_B^{-1} \bar{M}_C \bar{N}_C^{-1} \bar{M}_B \bar{N}_B^{-1} \bar{M}_A \quad (2.81)$$

Obedecendo a simetria translacional do sistema, e fazendo uso do Teorema de Bloch [52], obtemos a seguinte equação de auto-valor:

$$\bar{T}|A_A^n\rangle = \exp(iQL)|A_A^n\rangle, \quad (2.82)$$

onde  $Q$  é o vetor de onda de Bloch. Como  $\bar{T}$  é uma matriz modular (seu determinante é igual a um), a relação de dispersão para os modos de fonons ópticos em uma super-rede infinita é dada simplesmente por:

$$\cos(QL) = (1/2)T_r(\bar{T}). \quad (2.83)$$

Introduziremos agora em nossos cálculos a presença da camada externa, localizada em  $z = 0$  com o objetivo de quebrar a simetria translacional nessa extremidade da estrutura. O espaço  $z < 0$  é preenchido pelo vácuo ou pela safira, cujas constantes dielétricas independentes da frequência são denotadas por  $\epsilon_V$  e  $\epsilon_S$ , respectivamente. A quebra de

simetria na direção  $z$  não nos permite usar o Teorema de Bloch nesse problema. Por outro lado, com a presença desta nova interface surgem os chamados modos de superfície, localizados nessa extremidade do sistema. Diretamente da equação (2.83), considerando o fator de atenuação  $\beta$  devido a quebra de simetria, temos

$$\cos(\beta L) = (1/2)T_r(\bar{T}), \quad (2.84)$$

com  $Q = i\beta$ . A condição de localização dos modos é

$$\text{Re}(\beta) > 0. \quad (2.85)$$

O campo eletromagnético relevante na região ocupada pelo substrato ( $z < 0$ ) tem a forma:

$$E_{xS} = A_S \exp(k_S z), \quad (2.86)$$

$$E_{zS} = \frac{iq_x}{k_S} A_S \exp(k_S z), \quad (2.87)$$

$$H_{yS} = -\frac{i\omega}{c} \frac{\epsilon_S}{k_S} A_S \exp(k_S z), \quad (2.88)$$

onde  $A_S$  é uma constante e  $k_S = [q_x^2 - \epsilon_S \omega^2 / c^2]^{1/2}$ .

Desta forma, nós devemos considerar uma condição de contorno para a nova interface em  $z = 0$  (substrato/AlN), assumindo que a primeira camada da super-rede seja composta pelo material AlN. Das condições de contorno eletromagnéticas temos que:

$$A_S = A_A^0 + B_A^0, \quad (2.89)$$

$$A_S \gamma_S = -\gamma_A A_A^0 + \gamma_A B_A^0, \quad (2.90)$$

onde  $\gamma_S = i\epsilon_S / k_S$ .

Da equação (2.82), fazendo a substituição de  $Q$  por  $i\beta$ , temos que: os vetores  $|A_A^0\rangle$  para os modos de superfície, obedecem a relação

$$\bar{T}|A_A^0\rangle = \exp[-\beta L]|A_A^0\rangle, \quad (2.91)$$

ou seja:

$$\begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} \\ T_{21} & T_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_A^0 \\ B_A^0 \end{pmatrix} = \exp[-\beta L] \begin{pmatrix} A_A^0 \\ B_A^0 \end{pmatrix}. \quad (2.92)$$

Resolvendo esta multiplicação de matrizes, encontramos duas equações:

$$T_{11}A_A^0 + T_{12}B_A^0 = \exp[-\beta L]A_A^0, \quad (2.93)$$

$$T_{21}A_A^0 + T_{22}B_A^0 = \exp[-\beta L]B_A^0. \quad (2.94)$$

Dividindo uma equação pela outra:

$$\frac{T_{11}A_A^0 + T_{12}B_A^0}{T_{21}A_A^0 + T_{22}B_A^0} = \frac{A_A^0}{B_A^0}. \quad (2.95)$$

Substituindo a equação (2.89) na (2.90), obtemos:

$$\lambda = \frac{(\gamma_A + \gamma_C)}{(\gamma_A - \gamma_C)}. \quad (2.96)$$

Substituindo  $\lambda$  na equação (2.95), encontramos:

$$T_{11} + T_{12}\lambda = T_{22} + T_{21}\lambda^{-1}. \quad (2.97)$$

A equação (2.97) descreve a relação de dispersão implícita para fonons ópticos confinados em super-redes semi-infinitas, onde  $T_{11}, T_{12}, T_{21}, T_{22}$  são os elementos da matriz  $\bar{T}$  definida na equação (2.81) e, o parâmetro  $\lambda$  depende da superfície.

A Figura 22 mostra a relação de dispersão para fonons ópticos (modos de volume e de superfície) como função do vetor de onda para pequenas dimensões  $q_x d_A$ , sendo  $d_A$ , a espessura do AlN. Os parâmetros utilizados para obtenção desses resultados são descritos na Tabela 1. A linha sólida mais inclinada descreve a linha da luz pela relação  $\omega = cq_x$ . Como podemos ver, os modos de volume descrevem duas regiões bem definidas, separadas por um pequeno *gap* que é igual a diferença entre a frequência óptica transversal de AlN, para simetrias  $E_1$  e  $A_1$ , respectivamente. Estas bandas de volume são alternadamente contornadas pelas curvas  $QL = 0$  e  $QL = \pi$ . Para pequenos valores de  $q_x d_A$ , o ramo de fonons de volume para altas frequências está no regime  $\omega_{TO(E1)AlN} \leq \omega \leq \omega_{LO(E1)GaN}$ , enquanto o ramo para baixas frequências se encontra na região  $\omega_{TO(A1)GaN} \leq \omega \leq \omega_{TO(A1)AlN}$  para o mesmo  $q_x d_A$ .

Material	$\omega_{TO(A1)}$	$\omega_{LO(E1)}$	$\omega_{LO(A1)}$	$\omega_{TO(E1)}$	$\epsilon$
GaN	532	741	734	559	5,35
AlN	614	916	893	673	4,84
$Al_xGa_{1-x}N$	544	783	772	783	5,20
Vácuo	-	-	-	-	1,00
Safira	-	-	-	-	11,0

Tabela 1: Parâmetros usados nos cálculos da relação de dispersão dos fonons ópticos. As frequências estão em unidades de  $\text{cm}^{-1}$  [53, 54]

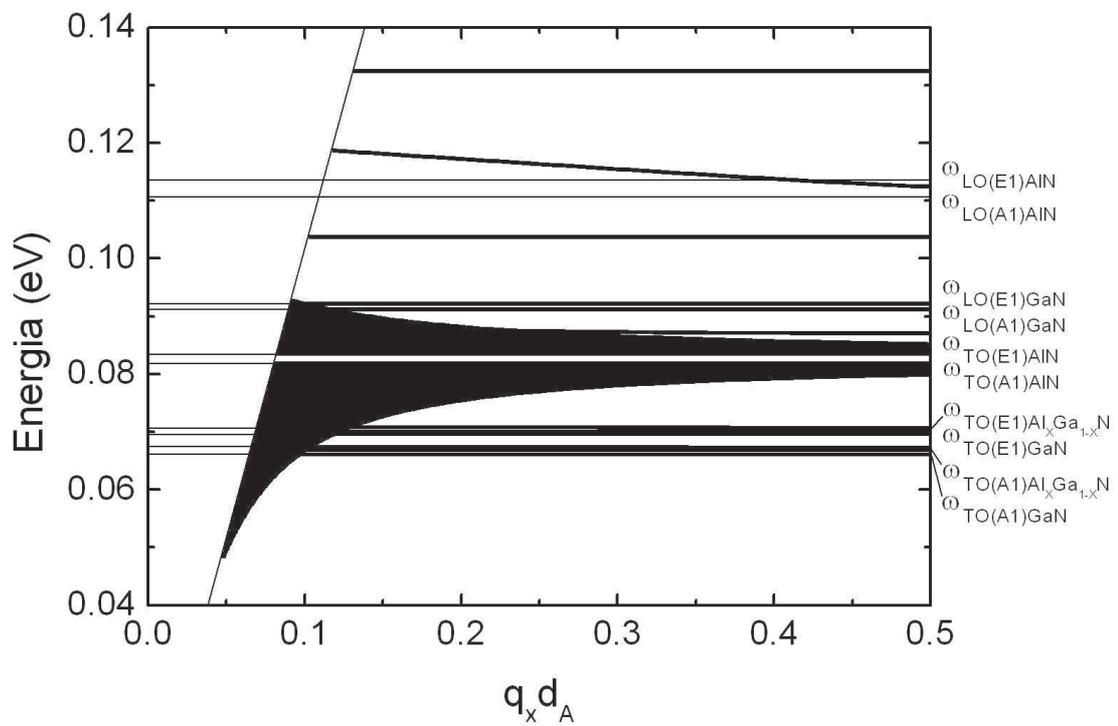


Figura 22: Espectro de fonons ópticos para uma super-rede semi-infinita tipo substrato/ $\text{AlN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\dots$ , como função do fator para pequenas dimensões  $q_x d_A$ . A linha sólida é definida por  $\omega = cq_x$ . Aqui,  $d_A = 40$  nm,  $d_B = 20$  nm e  $d_C = 60$  nm. Adotamos  $x = 0.15$  e o substrato como sendo o vácuo.

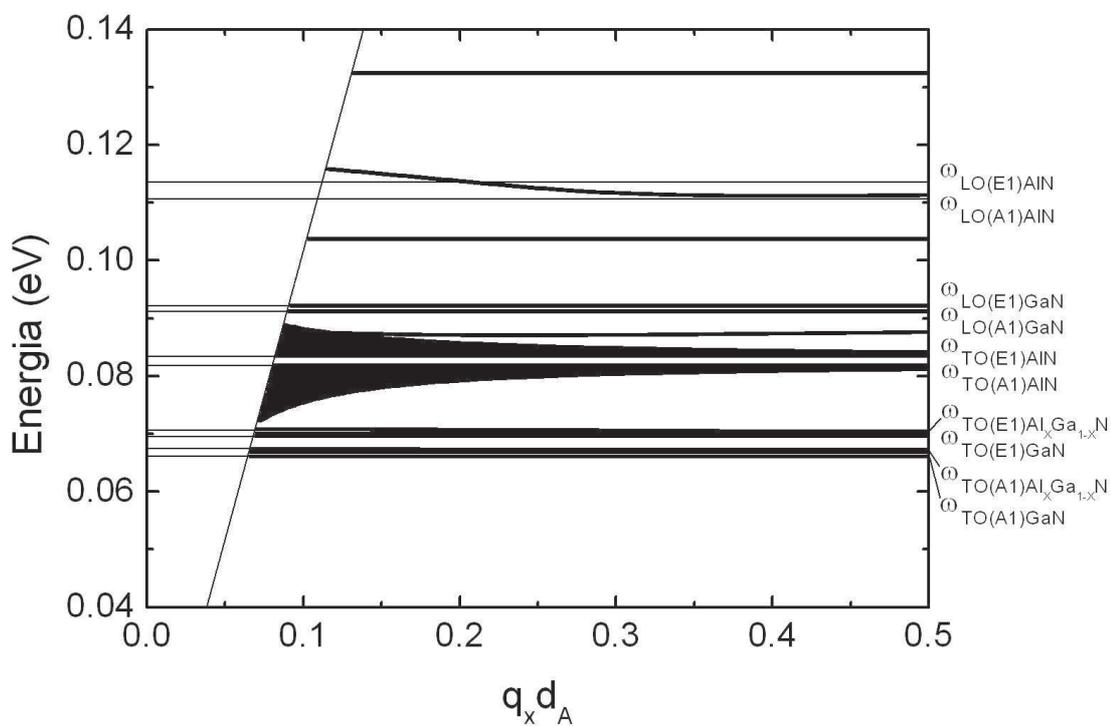


Figura 23: Espectro de fonons ópticos para uma super-rede semi-infinita tipo substrato/ $\text{AlN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\dots$ , como função do fator para pequenas dimensões  $q_x d_A$ . A linha sólida é definida por  $\omega = cq_x$ . Aqui,  $d_A = 20$  nm,  $d_B = 20$  nm e  $d_C = 60$  nm. Adotamos  $x = 0.15$  e o substrato como sendo o vácuo.

Para o sistema de interfaces considerado neste trabalho, há duas classes distintas de fonons ópticos, designadas como modos de interface (IF) e modos de *half-space* (HS). Eles possuem forte dependência no espectro de energia dos fonons em nitretos (AlN),  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N})$  e  $(\text{GaN})$  [55, 56]. Os modos de interface são aqueles cujas amplitudes são máximas nas interfaces. Eles aparecem quando  $k_{zj}$  ( $j = A, B, C$ ) é puramente imaginário para ambos, o poço e a barreira, onde  $\epsilon_{\perp j} \times \epsilon_{\parallel j} \leq 0$ . Em adição, nós devemos ter  $\epsilon_{\perp j} \times \epsilon_{\parallel j'} \leq 0$  para  $j \neq j'$ . Os modos de *half-space* são modos de interface que se comportam como modos de volume nominais quando  $z \rightarrow \infty$ . Além desses modos, podemos identificar também os modos de propagação (PR) que são modos de fonons que se propagam entre os materiais adjacentes, provenientes de suas propriedades dielétricas, que não apresentam diferenças significativas, e da superposição das suas curvas de dispersão.

O modo PR para alta frequência surge da linha da luz com energia próxima a 0.12 eV, e então evolui para a frequência óptica longitudinal do AlN (simetria  $A_1$ ). Existem quatro modos de fonons IF para dois ramos de frequências distintas, todos eles iniciam próximo aos ramos LO. Para frequências mais altas, o primeiro deles se encontra numa região do espectro com energia próxima a 0.13 eV, acima da frequência óptica longitudinal do AlN (simetria  $E_1$ ). Logo abaixo, outro modo se apresenta entre as frequências ópticas longitudinais do AlN (simetria  $A_1$ ) e GaN (simetria  $E_1$ ). Os outros dois modos IF, para frequências mais baixas estão entre as frequências ópticas longitudinais do GaN com simetria  $E_1$  e  $A_1$ . Diferente das super-redes binárias AlN/GaN, os modos de fonons IF numa super-rede quaternária aparecem em números maiores e não são degenerados, até mesmo para grande valores de  $q_x d_A$ . Por outro lado, há um modo HS que se propaga acima das bandas de volume, emergindo da banda de volume para altas frequências em  $q_x d_A = 0.2$ , e então evolui separadamente da banda. Os modos HS restantes, surgem na região das frequências TO, dois deles entre os modos TO do  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  e GaN com simetria  $E_1$ , enquanto o último se encontra na região de frequência definida pela simetria  $A_1$  das camadas GaN e  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Quando aumentamos a contrinuição de  $x$ , observamos que os modos IF e HS surgem em valores maiores do vetor de onda  $q_x d_A$ . Na Figura 23 apresentamos o espectro para uma super-rede onde a camada A (AlN) possui uma espessura menor, 20 nm, que no exemplo anterior (40 nm). Podemos observar mudanças significativas na largura das bandas de volume, que surgem cada vez menores a medida que diminuimos a espessura da camada A. Os modos IF e HS não apresentam grande sensibilidade com a espessura de AlN. Também foram feitos estudos considerando variações nas espessuras das camadas B e C. Tanto as bandas de volume como os modos HS não apresentaram ligação com esses parâmetros. Os únicos modos que apresentaram pequenas mudanças

com as variações de  $d_B$  e  $d_C$  foram os IF para altas frequências que surgem em valores de energia menores quando diminuimos a espessura dessas camadas.

### 2.3.2 Super-rede Periódica Finita

Consideraremos agora o caso de uma super-rede periódica com estrutura finita, construída da mesma forma que a estrutura infinita da seção anterior, só que truncada nas regiões de  $z = 0$  e  $z = pL$ , onde  $p$  é um número inteiro e  $L$  é o comprimento da célula unitária da super-rede, como anteriormente. Assumindo que os espaços em  $z < 0$  e  $z > pL$  sejam formados por meios isotrópicos como o vácuo ou a safira, que possuem constantes dielétricas  $\epsilon_V$  e  $\epsilon_S$ , respectivamente.

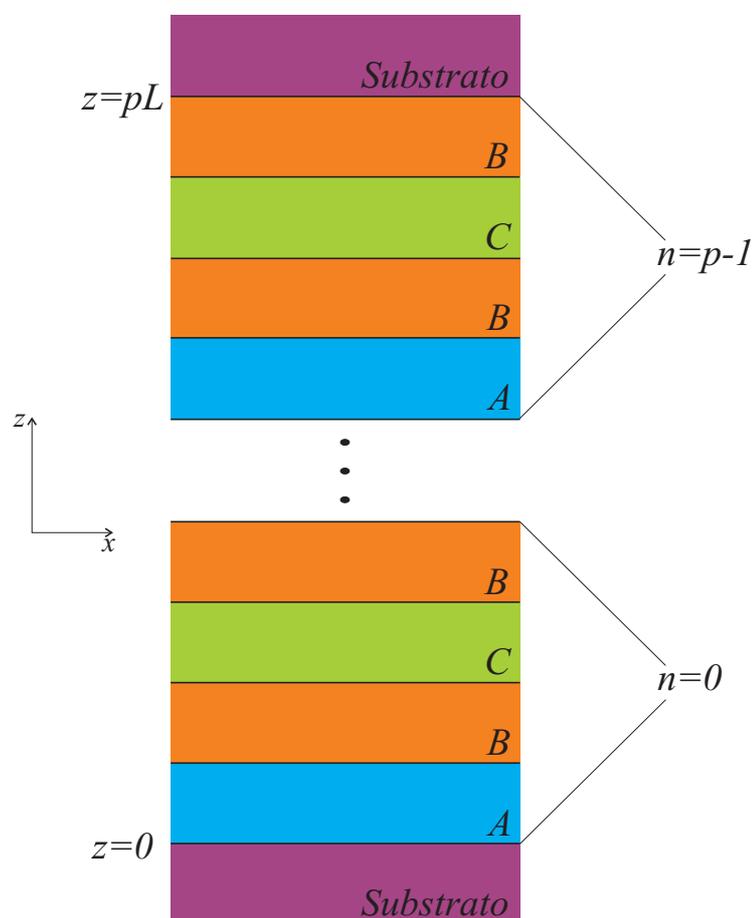


Figura 24: Ilustração esquemática de uma super-rede finita substrato/ AlN/  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ / GaN/  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ / .../ AlN/  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ / GaN/  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ / substrato.

Como foi relatado no caso da super-rede semi-infinita, aqui nós também não podemos usar o Teorema de Bloch para relacionar as amplitudes de uma camada com a seguinte, através de uma função envelope do tipo  $\exp(imQL)$ , com  $m$  sendo a diferença entre as células envolvidas. Desta forma, estendendo os resultados da seção anterior, devemos

trabalhar com funções envelope do tipo  $\exp[-m\beta L]$  e  $\exp[-(p-m)\beta L]$  que correspondem a localização dos modos de superfície nas extremidades da super-rede (topo e base, respectivamente).

Para simplificar a álgebra do problema, assumiremos que os coeficientes do campo eletromagnético presentes na matriz transferência,  $A_j$  e  $B_j$  ( $j = A, B, C$ ), relacionados com a função  $\exp[-m\beta L]$  são independentes dos coeficientes  $A'_j$  e  $B'_j$  relacionados com a função  $\exp[-(p-m)\beta L]$ . Usando a equação (2.82), obtemos as seguintes equações de auto-valores na  $n$ -ésima célula:

(a) em  $z = 0$ :

$$\left[\bar{T} - \exp[-\beta L]\right] |A_j^n\rangle = 0, \quad (2.98)$$

(b) em  $z = pL$ :

$$\left[\bar{T} - \exp[\beta L]\right] |A_j^m\rangle = 0. \quad (2.99)$$

Resolvendo a multiplicação de matrizes, podemos facilmente deduzir que:

$$B_j^n = K A_j^n \quad (2.100)$$

e

$$B_j^m = K' A_j^m \quad (2.101)$$

com

$$K = \left[\exp[-\beta L] - T_{11}\right] / T_{12}, \quad (2.102)$$

e  $K'$  é dado pela mesma expressão só que, com  $\exp[\beta L]$ .

Deste modo, as condições de contorno eletromagnéticas para as interfaces  $B/C$ ,  $C/B$  e  $B/A$ , nos dão o seguinte conjunto de equações:

$$A_B f_B + B_B f_B^{-1} = \exp[-\beta L](A_C + B_C), \quad (2.103)$$

$$A'_B f_B + B'_B f_B^{-1} = \exp[\beta L](A'_C + B'_C), \quad (2.104)$$

$$A_C f_C + B_C f_C^{-1} = \exp[-\beta L](A_B + B_B), \quad (2.105)$$

$$A'_C f_C + B'_C f_C^{-1} = \exp[\beta L](A'_B + B'_B), \quad (2.106)$$

$$A_B f_B + B_B f_B^{-1} = \exp[-\beta L](A_A + B_A), \quad (2.107)$$

$$A'_B f_B + B'_B f_B^{-1} = \exp[\beta L](A'_A + B'_A), \quad (2.108)$$

$$\gamma_B(A_B f_B - B_B f_B^{-1}) = \exp[-\beta L]\gamma_C(A_C + B_C), \quad (2.109)$$

$$\gamma_B(A'_B f_B - B'_B f_B^{-1}) = \exp[\beta L]\gamma_C(A'_C + B'_C), \quad (2.110)$$

$$\gamma_C(A_C f_C - B_C f_C^{-1}) = \exp[-\beta L] \gamma_B(A_B + B_B), \quad (2.111)$$

$$\gamma_C(A'_C f_C - B'_C f_C^{-1}) = \exp[\beta L] \gamma_C(A'_B + B'_B), \quad (2.112)$$

$$\gamma_B(A_B f_B - B_B f_B^{-1}) = \exp[-\beta L] \gamma_A(A_A + B_A), \quad (2.113)$$

$$\gamma_B(A'_B f_B - B'_B f_B^{-1}) = \exp[\beta L] \gamma_A(A'_A + B'_A). \quad (2.114)$$

Na região  $z < 0$ , as componentes do campo eletromagnético são as mesmas já descritas nas equações (2.86), (2.87) e (2.88), enquanto na região  $z > pL$  elas são:

$$E_{xV} = A_V \exp(-k_V z), \quad (2.115)$$

$$E_{zV} = \frac{i q_x}{k_V} A_V \exp(-k_V z), \quad (2.116)$$

$$H_{yS} = -\frac{i \omega \epsilon_V}{c k_V} A_V \exp(-k_V z). \quad (2.117)$$

com  $A_V$  sendo uma constante e  $k_V = [q_x^2 - \epsilon_V \omega^2 / c^2]^{1/2}$ .

Das condições de contorno na interface  $z = 0$ , temos:

$$A_S = A_A + B_A + A'_A + B'_A, \quad (2.118)$$

$$\gamma_S A_S = \gamma_A (-A_A + B_A - A'_A + B'_A) \quad (2.119)$$

e, na interface  $z = pL$  encontramos:

$$\begin{aligned} A_V \exp[-p k_V L] &= \exp[-(p-1)\beta L] (A_B f_B + B_B f_B^{-1}) \\ &+ \exp[(p-1)\beta L] (A'_B f_B + B'_B f_B^{-1}), \end{aligned} \quad (2.120)$$

$$\begin{aligned} \gamma_V A_V \exp[-p k_V L] &= \gamma_B \exp[-(p-1)\beta L] (A_B f_B - B_B f_B^{-1}) \\ &+ \gamma_B \exp[(p-1)\beta L] (A'_B f_B - B'_B f_B^{-1}). \end{aligned} \quad (2.121)$$

Usando as equações (2.98), (2.99) e o conjunto de equações (2.103) - (2.114), podemos escrever as equações (2.118) - (2.121) na forma matricial. Quando o determinante desta matriz for nulo, encontraremos a relação de dispersão implícita para os fonons ópticos polares em uma super-rede quaternária finita.

$$\tanh(p\beta L) = \frac{\epsilon_A(\epsilon_S + \epsilon_V)(K - K')}{\epsilon_A^2(1 - K)(1 - K') - \epsilon_S \epsilon_V(1 + K)(1 + K') - \epsilon_A(1 - K K')(\epsilon_S - \epsilon_V)}. \quad (2.122)$$

O uso dessa equação é extremamente conveniente para facilitar os cálculos numéricos necessários para descrevermos os fonons ópticos nesta estrutura. Isso porque o número de células na super-rede finita,  $p$ , só aparece no argumento da função tangente hiperbólica.

As curvas de dispersão para os fonons ópticos, obtidas da equação (2.122), são mostradas na Figura 25 considerando o número de células unitárias  $p = 20$ . Em virtude de não haver diferença nos modos de volume, além da quantização desses modos devido à espessura finita da estrutura, nós decidimos apresentar em nossos resultados apenas os modos de superfície, que diferem significativamente dos apresentados na Figura 22.

1. Há um novo modo de fonon PR para altas frequências emergindo da linha da luz com energia  $\approx 0.144$  eV.
2. O outro modo PR tem origem na linha da luz com energia próxima a frequência óptica longitudinal of AlN com simetria  $A_1$ , tendendo a frequência óptica longitudinal do  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  com simetria  $E_1$  para grandes valores de  $q_x d_A$ , diferente do caso semi-infinito onde este modo inicia na linha da luz, mas evolui para  $\omega_{LO(A1)AlN}$ .
3. O modo de fonon IF para altas frequências é ligeiramente transferido para a frequência LO do AlN (simetria  $A_1$ ), quando comparado com o caso semi-infinito.
4. O modo HS agora inicia na faixa LO, emergindo da banda de volume em  $q_x d_A = 0.12$ , e então evolui separadamente da banda para a região próxima a frequência  $\omega_{LO(E1)Al_xGa_{1-x}N}$ .
5. O outro modo HS, como no caso semi-infinito, pertence a região TO, mais precisamente da faixa definida pela simetria  $A_1$  da camada AlN e  $E_1$  da  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ .
6. Observamos uma dependência significativa dos modos HS com a espessura da camada AlN. Quando diminuimos a espessura  $d_A$  de 40 nm para 20 nm, Figura 26, percebemos que os HS emergem em valores menores do vetor de onda  $q_x d_A$ . Os modos PR e IF não apresentaram diferenças relevantes com relação a tais variações.

Embora os modos de fonons ópticos de interface, para baixas frequências, em poços quânticos GaN sejam sensíveis aos efeitos de *strain* (para altas frequências, a influência do *strain* pode ser ignorada) [57], que em nossos cálculos, foram realizados desconsiderando tais efeitos, apresentamos resultados de ótima qualidade tanto para o espectro em estruturas semi-infinitas, Figura 22, como para estruturas finitas, Figura 25. Aqui, negligenciamos em 2.4% o efeito de *mismatch* da rede, existente entre os materiais [58]. Além disso, devido a anisotropia dielétrica presente nos nitretos, os modos confinados encontrados são dispersivos.

As predições teóricas para estruturas hexagonais GaN consideradas neste trabalho ainda não foram observadas experimentalmente. No entanto, propriedades ópticas de GaN

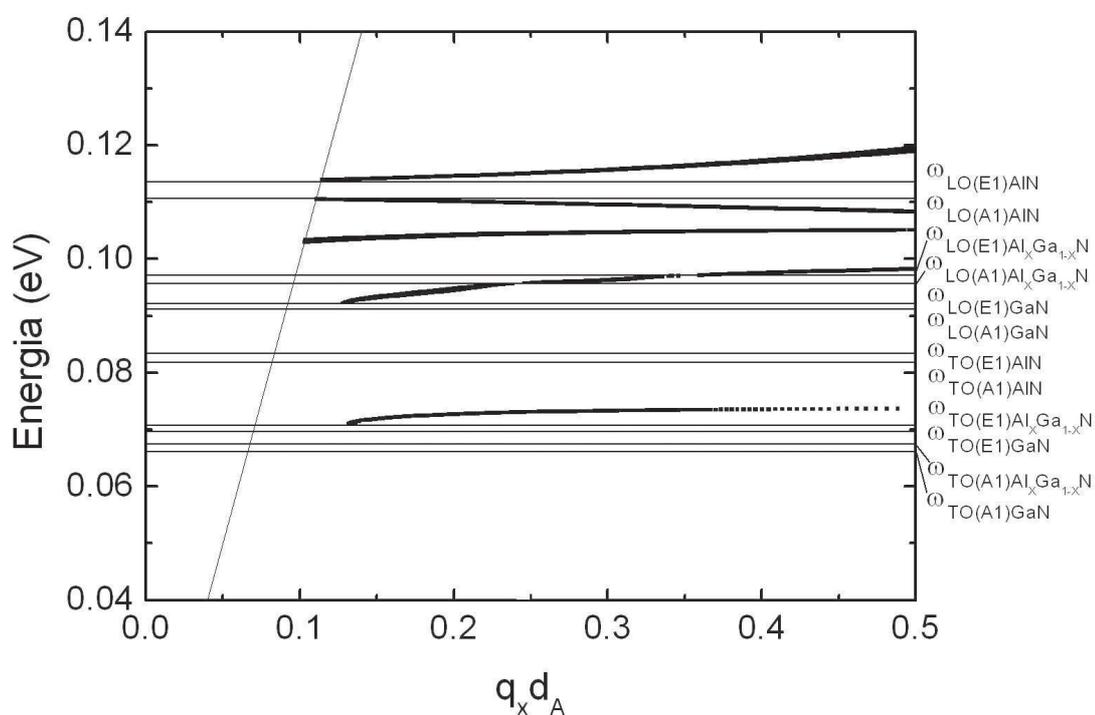


Figura 25: Espectro de fonons ópticos para uma super-rede finita tipo substrato/ AlN/  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ / GaN/  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ / GaN/ .../ substrato, como função do fator para pequenas dimensões  $q_x d_A$ . A linha sólida é definida por  $\omega = cq_x$ . Aqui,  $d_A = 40$  nm,  $d_B = 20$  nm e  $d_C = 60$  nm. Adotamos  $x = 0.15$  e o substrato como sendo o vácuo,  $\epsilon_S = \epsilon_V = 1.00$ .

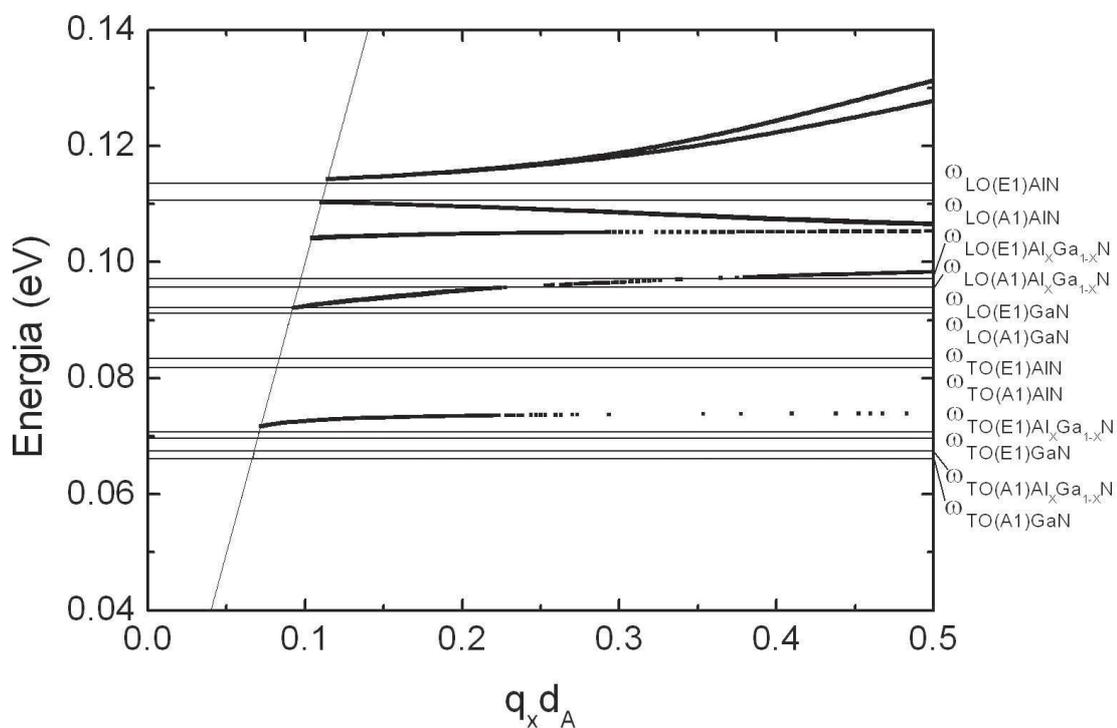


Figura 26: Espectro de fonons ópticos para uma super-rede finita tipo substrato/ AlN/  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ / GaN/  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ / GaN/ .../ substrato, como função do fator para pequenas dimensões  $q_x d_A$ . A linha sólida é definida por  $\omega = cq_x$ . Aqui,  $d_A = 20$  nm,  $d_B = 20$  nm e  $d_C = 60$  nm. Adotamos  $x = 0.15$  e o substrato como sendo o vácuo.

cúbico investigadas por MBE, depositadas num substrato GaAs, com e sem dopagem de átomos de carbono, foram assunto do trabalho experimental desenvolvido por Fernandez e colaboradores [59]. Ao contrário da estrutura hexagonal, a estrutura cúbica pode ser crescida livre de modulação, fazendo dela um ótimo candidato a futuras investigações em espectro de fonons ópticos destes compostos, usando o mesmo modelo teórico empregado aqui. Por este motivo, o espectro esperado pode ter alguma semelhança quando comparado com a estrutura hexagonal, embora eles possuam peculiaridades marcantes, como foi sugerido recentemente por medidas Raman [60].

Neste capítulo nós apresentamos os cálculos da relação de dispersão para fonons ópticos polares em super-redes periódicas quaternárias *würtzite* seguindo a aproximação do dielétrico contínuo. Negligenciando possíveis defeitos na conformação da rede (*mismatch*), que possam existir entre os materiais que formam a super-rede, bem como efeitos de *strain* (conformação dos parâmetros de rede).

Análises experimentais referentes aos resultados aqui apresentados ainda não foram realizadas, impossibilitando um estudo comparativo teórico-experimental. No entanto, estudos de confinamento em estruturas periódicas apresentam aplicações interessantes em optoeletrônica, incluindo lasers de poços quânticos, e grande influência na performance de dispositivos semicondutores nano-estruturados.

---

## 3 Confinamento de Fonons Ópticos em Heteroestruturas Quasi-Periódicas AlN/GaN

---

De uma maneira geral, não é uma tarefa simples tratar os efeitos da desordem em um sistema, seja essa desordem causada pela escolha dos materiais constituintes do sistema ou pelo modelo seguido para a formação do sistema proposto. Quando desenvolvemos um modelo teórico para a construção de estruturas artificiais onde a periodicidade do sistema é afetada, incluímos um certa desordem que, inevitavelmente, afetará no transporte e no acoplamento das cargas livres do sistema. As descobertas experimentais de Shechtman e colaboradores [61] com respeito aos possíveis estados quasi-cristalinos deram origem aos chamados quasi-cristais. Uma nova estrutura, cujo interesse teórico e experimental têm sido intensamente estimulado deste então. A confirmação da existência dessas estruturas só veio acontecer após as experiências de Merlin e colaboradores [62], que descreveram em seus trabalhos a realização de uma estrutura quasi-periódica por meio de MBE (Epitaxia por Feixa Molecular). Uma estrutura quasi-periódica é formada por um imenso arranjo periódico de células unitárias que, para o caso unidimensional, são idênticas aos quasi-cristais. Podemos entender os quasi-cristais como sistemas intermediários entre um cristal periódico ordenado e um sólido aleatoriamente desordenado. Uma característica importante nas estruturas quasi-periódicas é de possuírem propriedades coletivas bem localizadas, invariantes entre as partes da estrutura, além da correlação de longo alcance induzida, que são comportamentos não encontrados em super-redes periódicas, definindo uma nova descrição de desordem no sistema, causando um comportamento altamente fragmentado no espectro de energia. Esta característica fractal no espectro de energia [63] é considerada como a assinatura comum de todos esses sistemas. A presença dessa correlação de longo alcance é a chave para a dificuldade desses sistemas, comprometendo possíveis modificações no sistema em escalas microscópicas. Como consequência dessa re-

sistência, propriedades como densidade geométrica do sistema e simetria dos parâmetros de ordem são mantidos em todas as estruturas quasi-periódicas fazendo com que todas elas exibam o mesmo comportamento crítico.

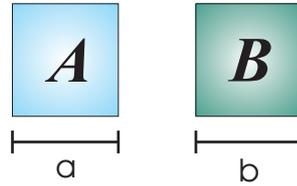


Figura 27: Blocos de construção com espessuras  $a$  e  $b$ , usados para a formação de uma super-rede quasi-periódica.

Basicamente, estas estruturas quasi-periódicas são definidas por dois blocos de construção, Figura 27, cada um deles carregando informações físicas necessárias, que são ordenados seguindo uma sequência substitucional desejada, Fibonacci, *Thue-Morse* e Período Duplo, que pode ser descrita em termos de uma série de gerações que obedecem uma regra de recorrência matemática particular. As sequências são caracterizadas pela natureza do seu espectro de Fourier, que pode ter um forte pico (como na sequência de Fibonacci) ou picos similares contínuos (como nas sequências de *Thue-Morse* e Período Duplo) [64].

### 3.1 Sequência de Fibonacci

A sequência de Fibonacci é o exemplo mais antigo de um arranjo matemático não periódico. Foi desenvolvida por Leonardo de Pisa em 1202 como resultado de sua investigação sobre o crescimento de uma população de coelhos. Esta sequência pode ser realizada experimentalmente pela justaposição de dois blocos  $A$  e  $B$  ligados de tal forma que o último estágio do processo  $S_n$  seja dado pela regra de recorrência:

$$S_n = S_{n-1}S_{n-2} \quad \text{para } n > 2, \quad (3.1)$$

obedecendo as seguintes condições iniciais:  $S_0 = B$  e  $S_1 = A$ , sendo invariante sob a transformação  $A \rightarrow AB$  e  $B \rightarrow A$ .

Desta forma, as gerações de Fibonacci são:

$$S_0 = B; \quad S_1 = A; \quad S_2 = AB; \quad S_3 = ABA; \quad S_4 = ABAAB; \quad \text{etc} \quad (3.2)$$

O número de blocos de construção na sequência de Fibonacci aumenta com o chamado número de Fibonacci  $F_n$  definido pela regra  $F_n = F_{n-1} + F_{n-2}$ , com  $F_0 = F_1 = 1$ . Assim,

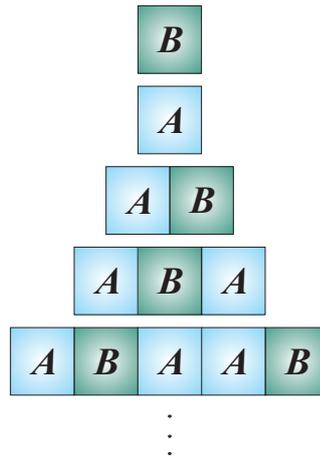


Figura 28: Ilustração esquemática de uma estrutura quasi-periódica usando a sequência de Fibonacci.

a proporção entre o número de blocos de construção  $A$  e o número de blocos  $B$  numa sequência para um grande número de gerações, tende ao número  $\tau = (1 + \sqrt{5})/2 \simeq 1.62$ , e todos os números de Fibonacci podem ser gerados a partir de  $\tau$  através da relação:  $F_n = [\tau^n - (-\tau)^{-n}]/\sqrt{5}$ . Isto nos mostra que, uma sequência de números racionais pode ser obtida através de uma lei de potência de números irracionais.

## 3.2 Sequência de *Thue-Morse*

A sequência de *Thue-Morse* surgiu inicialmente através de estudos realizados por Thue em 1906, [65] e desde então várias discussões foram surgindo para o seu entendimento. Mas, foi somente em 1921 que Morse descreveu a mais importante contribuição para a compreensão e aplicação desta sequência [66, 67]. Devido a tantas especulações, existem várias maneiras de definir a sequência de *Thue-Morse*, sendo todas elas equivalente umas com as outras. De maneira mais simples, esta sequência pode ser definida pelas regras:

$$S_n = S_{n-1}S_{n-1}^+ \quad \text{e} \quad S_n^+ = S_{n-1}^+S_{n-1}, \quad \text{para } n \geq 1 \quad \text{com } S_0 = A \quad \text{e} \quad S_0^+ = B, \quad (3.3)$$

obedecendo a transformação  $A \rightarrow AB$  e  $B \rightarrow BA$ .

As gerações de *Thue-Morse* são:

$$S_0 = A; \quad S_1 = AB; \quad S_2 = ABBA; \quad S_3 = ABBABAAB; \quad \text{etc} \quad (3.4)$$

O número de blocos de ligação nesta estrutura quasi-periódica cresce com  $n$  por  $2^n$ , enquanto a proporção entre blocos  $A$  e  $B$  é uma constante unitária, sendo assim, con-

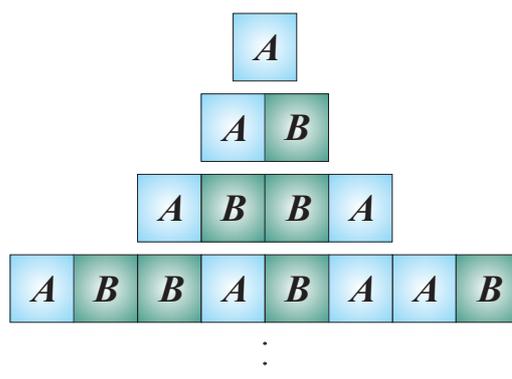


Figura 29: Ilustração esquemática de uma estrutura quase-periódica usando a sequência de *Thue-Morse*.

siderada mais simples que a sequência de Fibonacci. Outra diferença apresentada em comparação com a sequência de Fibonacci é que, aqui, os blocos  $B$  podem aparecer em pares, o que não é possível na primeira sequência.

### 3.3 Sequência de Período Duplo

A sequência de Período Duplo é a mais nova das sequências não-periódicas descritas neste trabalho. Ela foi originada através de estudos em sistemas dinâmicos [68] tendo sua aplicação em lasers de fibras óticas não lineares [69]. Sua relação de recorrência é similar a que descreve a sequência de *Thue-Morse*;

$$S_n = S_{n-1}S_{n-1}^+ \quad \text{e} \quad S_n^+ = S_{n-1}^+S_{n-1}, \quad \text{para } n \geq 1 \quad \text{com } S_0 = A \quad \text{e} \quad S_0^+ = B, \quad (3.5)$$

sendo invariante sob a transformação  $A \rightarrow AB$  e  $B \rightarrow AA$ .

As gerações de período duplo são:

$$S_0 = A; \quad S_1 = AB; \quad S_2 = ABAA; \quad S_3 = ABAAABAB; \quad \text{etc} \quad (3.6)$$

O número de blocos de construção cresce com  $n$  da mesma forma que a sequência de *Thue-Morse*,  $2^n$ . A diferença entre essas sequências está na proporção entre os blocos  $A$  e  $B$  na estrutura. Esta proporção tende a 2 para um número muito grande de gerações, sendo que o bloco  $B$  sempre aparece sozinho, como no caso de Fibonacci.

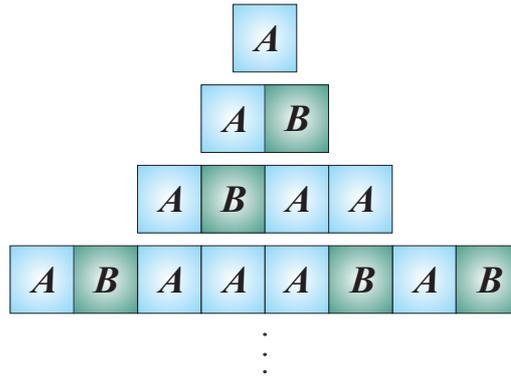


Figura 30: Ilustração esquemática de uma estrutura quasi-periódica usando a sequência de Período Duplo.

### 3.4 Super-redes Quasi-Periódicas

Depois da descoberta experimental do estado quasi-cristalino desenvolvida por Shechtman e colaboradores [61], o interesse teórico em estudos relacionados aos chamados quasi-cristais tem sido intensamente estimulado. Como já foi dito nas seções anteriores, quasi-cristais são sistemas intermediários entre um cristal periódico ordenado e um sistema amorfo. E, em consequência desse estímulo, muitas estruturas quasi-periódicas já foram realizadas experimentalmente [70, 71]

Para investigarmos os modos de fonons ópticos e as interações elétron-fonon neste tipo de estrutura semicondutora, modelos teóricos têm sido propostos com sucesso [72]. Entre eles, destacamos o modelo do dielétrico contínuo usando as condições de contorno eletrostáticas [33], que foi extensivamente usado em nossos resultados anteriores, devido sua simplicidade e boa aproximação com o cálculo microscópico do espectro de fonons. Nós consideraremos estruturas quasi-periódicas que exibem desordem determinística (ou controlada), as chamadas sequências substitucionais de Fibonacci, *Thue-Morse* e Período Duplo, Figuras 28-30. Nossa intenção é apresentar uma análise quantitativa dos dados obtidos, enfatizando a distribuição das bandas de fonons ópticos para altas gerações e, a partir desses resultados, termos uma idéia correta sobre a localização, a lei de potência e a classe de universalidade desse espectro.

A estrutura quasi-periódica analisada aqui foi construída considerando dois diferentes blocos de construção  $A$  e  $B$ , Figura 27, que foram arranjados seguindo uma das sequências matemáticas mencionadas. A camada  $A$  (AlN) e a  $B$  (GaN) são caracterizadas pelas funções dielétricas  $\epsilon_A(\omega)$  e  $\epsilon_B(\omega)$ , e possuem espessuras  $d_A$  e  $d_B$ , respectivamente. Consideramos também que a propagação dos fonons ópticos seja ao longo do plano  $xy$ , com o eixo óptico  $c$  coincidindo com o eixo cartesiano  $z$ .

Para um cristal *würtzite*, seguindo o modelo do dielétrico contínuo, os campos associados com os modos ópticos em cada camada devem satisfazer as equações de Maxwell, equações (2.19). Devido a anisotropia do meio, o tensor dielétrico  $\epsilon(\omega)$  em cada meio é dado pelo equação (2.31), com  $\epsilon_{\perp}(\omega)$  e  $\epsilon_{\parallel}(\omega)$  sendo as funções dielétricas perpendicular e paralela, que são escritas como nas equações (2.32) e (2.33). Como foi feito para os modos de fonons ópticos em poços quânticos, resolvendo as equações de Maxwell, os campos eletromagnéticos associados aos modos de fonons ópticos em uma dada camada  $j = A$  ou  $B$  são os mesmos descritos nas equações (2.71), (2.72) e (2.73).

A construção da estrutura quasi-periódica segue uma regra para o crescimento da célula unitária, que consiste de uma sequência de blocos de construção (ou camadas), onde o arranjo das camadas obedece a sequência escolhida. Para cada uma das sequências, existem regras de recorrência que indicam o crescimento da estrutura. Tais regras já foram descritas nas seções anteriores, equações (3.1)-(3.5). Todas essas regras de inflação podem ser entendidas como condições de invariância.

Seguindo os procedimentos usados nos resultados anteriores, as equações nas interfaces das camadas podem ser descritas na forma de matrizes, e assim, usaremos o método da matriz transferência e o Teorema de Bloch para encontrarmos a relação de dispersão, equação (2.83), onde  $Q$  é o vetor de onda de Bloch e  $L$  é o tamanho da célula unitária, que depende da sequência considerada, bem como da geração. A matriz  $\bar{T}$  é específica para cada sequência quasi-periódica [73] devido usarmos os elementos da matriz para descrevermos os modos de fonons ópticos. Desta forma, quando a matriz  $\bar{T}$  é encontrada, o espectro de fonons ópticos pode ser determinado.

Material	$\epsilon$	$\epsilon_{\parallel}$	$\omega_{LO(E1)}$	$\omega_{LO(A1)}$	$\omega_{TO(E1)}$	$\omega_{TO(A1)}$
GaN	5,35	5,80	746	744	597	553
AlN	4,84	4,84	895	888	671	659

Tabela 2: Parâmetros usados nos cálculos da relação de dispersão dos fonons ópticos. As frequências estão em unidades de  $\text{cm}^{-1}$  [74, 75]

A relação de dispersão para modos de fonons ópticos de volume (região sombreada) confinados numa super-rede construída seguindo a quinta geração de Fibonacci é descrita na Figura 31, com relação a frequência reduzida  $\Omega = \omega/\omega_{TOA1(GaN)}$  e o vetor de onda para pequenas dimensões  $q_x d_A$ . Temos considerado uma geometria em que  $d_A = d_B = 5$  nm. Os modos de volume são limitados por curvas alternadas em  $QL = 0$  e  $QL = \pi$  e a frequência ressonante para ambos os modos longitudinais e transversais de cada representação irredutível, são indicadas por  $A_1$  e  $E_1$ . Os valores das frequências

são apresentados na Tabela 2, com todas as frequências em unidades de  $\text{cm}^{-1}$ . O *inset* no gráfico, mostra a curva de dispersão para a quarta geração da estrutura Fibonacci e, ao compararmos os resultados, obtemos uma indicação qualitativa do aspecto fractal do espectro. Como podemos ver, em ambos os casos, os modos de fonons ópticos convergem para uma região estreita próxima ao limite da zona de Brillouin. Esta é uma característica comum, presente em todas as estruturas quasi-periódicas consideradas aqui. Porém, a introdução da quasi-periodicidade, quebra a simetria espacial da estrutura, dando origem a novos modos permitidos, que se alternam com as regiões proibidas. Esta nova assinatura de dispersão depende da sequência e é muito sensível a geração considerada, no sentido de que, uma vez escolhida a regra substitucional (FB, TM ou PD), a assinatura será ainda mais localizada quando aumentarmos o número da geração, dando origem um espectro cada vez mais rico. Há duas regiões bem definidas no espectro; para altas-frequências, que tem como limite superior (inferior) a frequência ressonante do modo de fonon de volume LO, correspondendo a representação irreduzível  $A_1$  ( $E_1$ ) do AlN (GaN), e a região para baixas frequências, que é contornada pelas frequências ressonantes dos modos de fonons de volume TO com representação  $A_1$  e  $E_1$  dos materiais AlN e GaN, respectivamente. Além disso, dentro de cada região existe um *gap* na frequência que é mais pronunciado na região de altas-frequências, como uma evidência da maior extensão da banda de volume, quando comparada com a região para baixas-frequências. Embora exista a vantagem que a resposta a qualquer estímulo óptico em dispositivos quasi-periódicos, em frequências específicas (energias), possa ser observada num largo intervalo de vetor de onda, a adaptação de modos ópticos é sempre restrita ao intervalo apresentado.

As condições para existência dos modos de fonons ópticos confinados são restritas para as componentes do tensor dielétrico, como:

$$\epsilon_{\perp}^i / \epsilon_{\parallel}^i \geq 0 \quad (3.7)$$

$$\epsilon_{\parallel}^i \cdot \epsilon_{\parallel}^j \leq 0, \quad (3.8)$$

para  $i \neq j$ , quando  $i, j = A$  (AlN), ou  $B$  (GaN).

O espectro dos modos de fonons ópticos em uma super-rede quasi-periódica seguindo a quarta geração de *Thue-Morse* é mostrado na Figura 32. Aqui, como no caso de Fibonacci, nós temos duas regiões bem definidas no espectro. O número de bandas de volume cresce com  $2^n + 1$ , sendo  $n$  o número da geração de *Thue-Morse*. O aspecto qualitativo da auto-similaridade do espectro é aparente no gráfico interno que descreve o espectro para a terceira geração desta sequência.

Um espectro similar é mostrado na Figura 33, agora para a terceira geração da super-rede quasi-periódica de Período Duplo. Porém, há uma importante diferença aqui, o número de bandas de volume na região para altas-frequências do espectro, para cada geração, é igual ao número de blocos de construção  $A$  da geração correspondente, enquanto o número de bandas de volume da região de baixas-frequências é igual ao número de blocos de ligação  $B$  da mesma geração. No geral, o número de bandas de volume cresce com  $2^n$ . O gráfico interno mostra o caso periódico (estrutura típica  $AB$ ), que corresponde a primeira geração de PD. Podemos observar que a localização dos modos ópticos torna-se mais evidente quando trabalhamos com gerações maiores.

Um dos aspectos mais fascinantes de excitações em estruturas quasi-periódicas está na localização dos modos e a conexão com o comportamento fractal que eles apresentam. Conservando isso, procedemos agora com uma análise dos efeitos de confinamento gerados da comparação entre um longo intervalo do sistema não periódico ordenado, quando é induzido pela estrutura quasi-periódica, e um pequeno intervalo desordenado deste sistema, cuja importância depende criticamente do comprimento total da estrutura. Para este fim, uma análise quantitativa será feita para a localização e magnitude do comprimento da banda permitida do espectro de fonons ópticos, que foi descrito anteriormente. Discutiremos também o comportamento da relação de escala como uma função do número de geração da sequência.

Para o caso de Fibonacci, a relação entre a distribuição dos comprimentos das bandas e o número de Fibonacci é mostrada na Figura 34, onde o gráfico  $\log-\log$  é formado da soma do comprimento das bandas  $\Delta = \sum_i$  versus o número de Fibonacci. Os índices em cada ponto estão relacionados ao número da geração  $n$ . Neste resultado, como nos semelhantes, a magnitude dos vetores de onda para pequenas dimensões são representados por símbolos diferentes. Especificamente, o quadrado se refere ao vetor de onda  $q_x d_A = 0.4$ , o círculo ao  $q_x d_A = 0.5$ , o losango  $q_x d_A = 0.6$  e a cruz  $q_x d_A = 0.7$ . De fato, o comprimento total  $\Delta$  da região de energia geral (que é conhecida como a medida do espectro de energia de Lebesgue) decresce com  $n$  como uma lei de potência  $\Delta \sim F_n^{-\delta}$ . Aqui,  $F_n$  é o número de Fibonacci e o expoente  $\delta$  (a chamada constante de difusão do espectro) é uma função do vetor de onda no plano comum  $q_x d_A$  (ver Tabela 3). Este expoente pode ser considerado como o indicador do grau de localização da excitação [76].

Da mesma forma, Figuras 35 e 36 mostram gráficos análogos para os casos de TM e PD. Para ambas as sequências, o comprimento das bandas se escala com  $(2^n)^{-\delta}$ . Porém, a sequência PD apresenta uma forte dependência de  $\delta$  com o vetor de onda, se comparada

$q_x d_A$	Fibonacci	<i>Thue-Morse</i>	Período Duplo
0,4	0,1544	0,1874	0,8970
0,5	0,2010	0,2496	1,1228
0,6	0,2656	0,3125	1,2923
0,7	0,3397	0,4187	1,4622

Tabela 3: Coeficientes de difusão  $\delta$  para cada uma das três sequências consideradas aqui. Na primeira coluna temos o vetor de onda reduzido.

com as sequências FB e TM, no sentido de que  $\delta$  são maiores para o mesmo valor de  $q_x d_A$ . Observe que, o comportamento linear de todas as sequências não é bem ajustado para as gerações menores da estrutura quasi-periódica (2 e 3 de FB, 1 e 2 de TM e PD, não mostradas no gráfico). A razão disto é que a escala linear é uma propriedade típica de um sistema fractal, e para valores pequenos do número de geração  $n$  não podemos observar a marca da quasi-periodicidade. Por exemplo, a célula unitária de FB para  $n = 2$  é  $AB$  (a célula unitária de uma super-rede periódica pura), e para  $n = 3$  é  $ABA$ , que mostra quase o mesmo comportamento dos modos de volume como a segunda geração, se substituirmos  $A \rightarrow 2A$ . Por outro lado, quando aumentamos a geração, causamos um crescimento no número de ramos em todas as sequências e, conseqüentemente, causamos uma menor precisão para altos valores do vetor de onda reduzido  $q_x d_A$ .

Consideramos o espectro e localização dos modos de fonons ópticos que se propagam em super-redes quasi-periódicas, construídas pelo empilhamento de semicondutores *würtzite* polares tipo AlN e GaN. A proporção e produto das componentes dielétricas dependentes da frequência  $\epsilon_{\perp}(\omega)$  e  $\epsilon_{\parallel}(\omega)$  para ambos os materiais determinam que tipos de modos podem se propagar.

Como uma regra geral, a localização dos modos nas estruturas quasi-periódicas consideradas aqui são mais complexas quando comparadas às outras excitações. Por outro lado, não há comportamento universal do expoente de escala  $\delta$ , com respeito a natureza de uma dada excitação coletiva.

Sistemas quasi-periódicos são essencialmente uma nova classe de materiais no sentido de que eles têm introduzido idéias com respeito a estrutura da matéria condensada distintas do usual sistema periódico. Sua descoberta e entendimento tem envolvido forte motivação tanto da ciência básica como de aplicações tecnológicas. A principal proposta deste trabalho foi mostrar quão ricos são os espectros e as propriedades de localização dos

modos de fonons ópticos nestas estruturas quasi-periódicas, cujo comportamento fractal do espectro para altas gerações é talvez a clara assinatura das excitações nestes sistemas como exemplificado pela lei de potência que governa a largura das bandas.

A mais importante técnica experimental usada para estudar o espectro de fonons ópticos é o espalhamento de luz Raman. Porém, devemos ter cuidado com este tipo de estrutura quasi-periódica pois mesmo nas mais adequadas condições experimentais, só arranjos finitos com um número limitado de camadas pode ser manipulado. Desta forma, um espectro fractal com uma pequena riqueza de finos detalhes, tal como estes encontrados em nossas análises numéricas, não pode ser encontrado em sistemas reais.

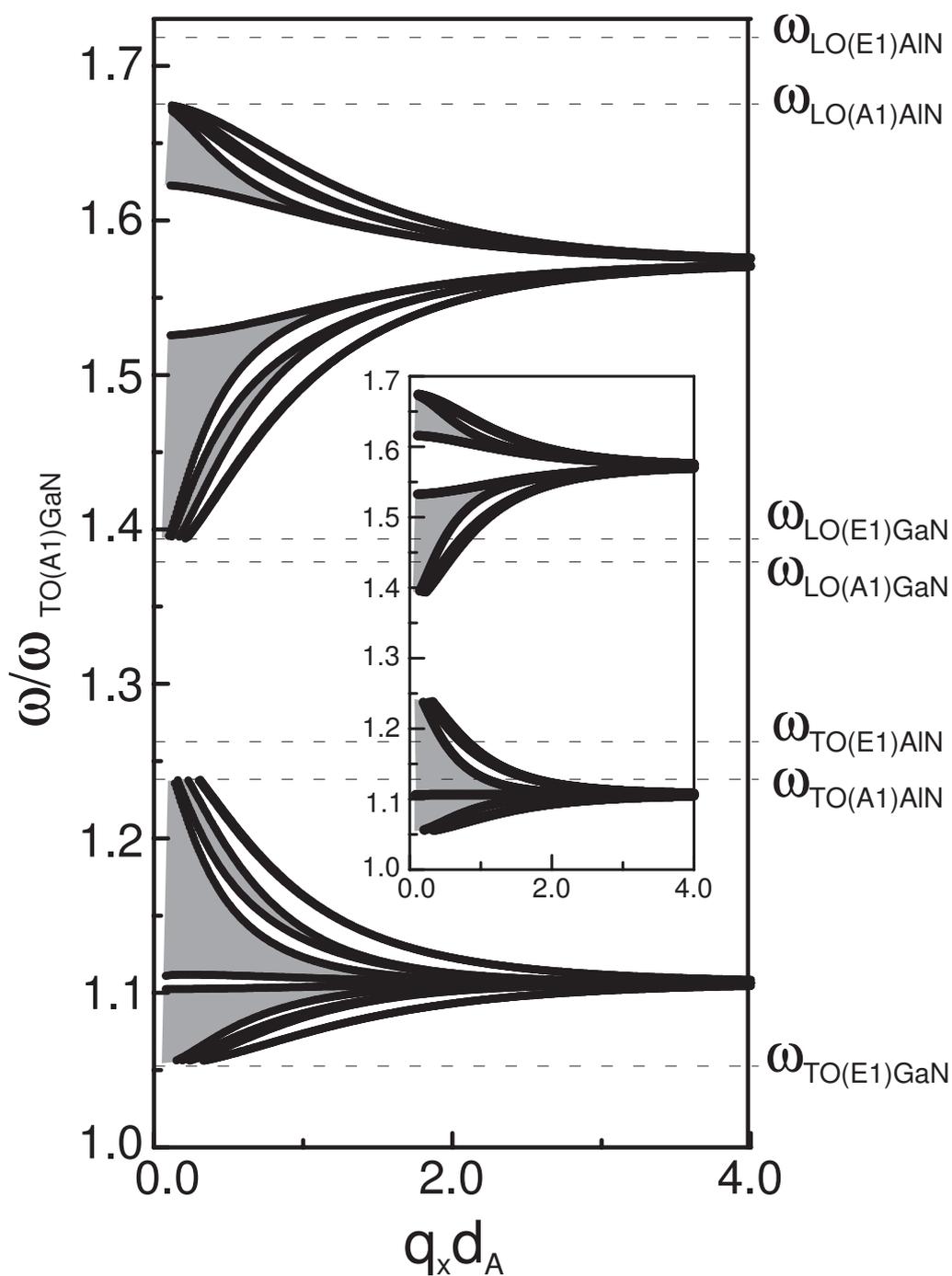


Figura 31: Espectro de fonons ópticos para uma super-rede quasi-periódica seguindo a quinta geração da sequência FB. O gráfico interno corresponde a quarta geração da sequência, e é uma indicação qualitativa do aspecto fractal do espectro. Foi considerado aqui uma espessura de 5 nm para ambos os meios AlN e GaN.

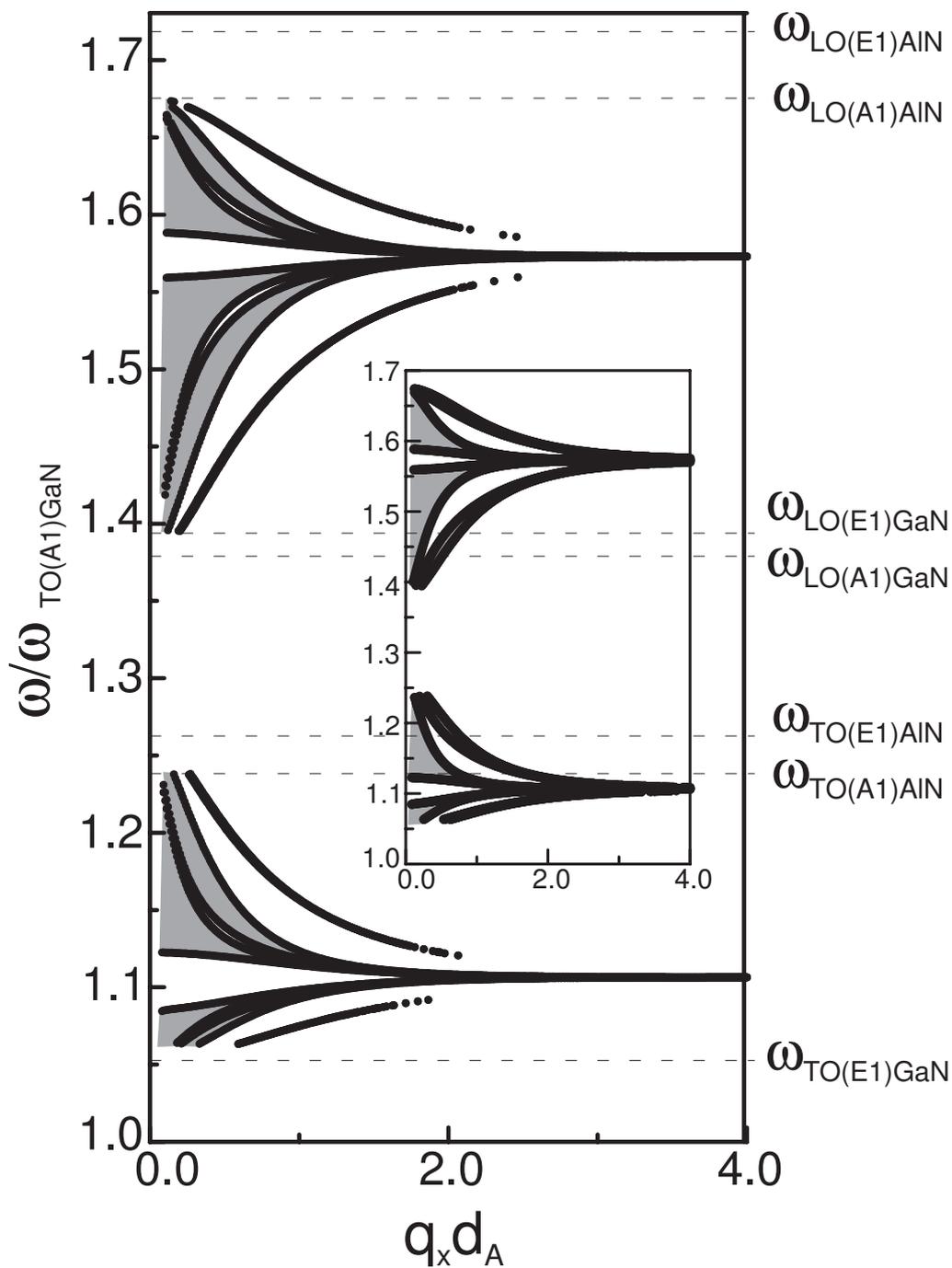


Figura 32: Espectro de fonons ópticos para uma super-rede quasi-periódica seguindo a quarta geração da sequência TM. O gráfico interno corresponde a terceira geração desta sequência.

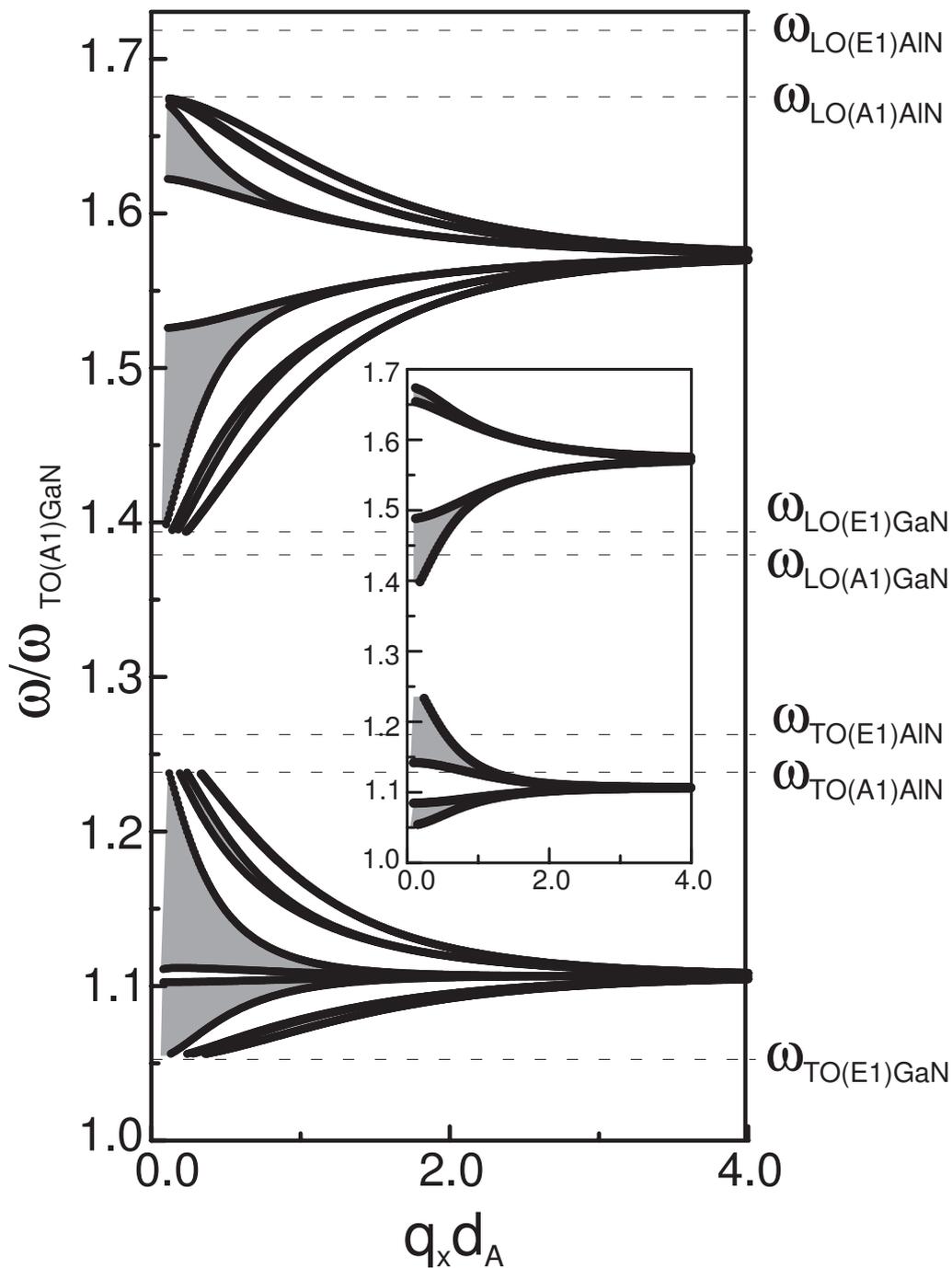


Figura 33: Espectro de fonons ópticos para uma super-rede quasi-periódica seguindo a terceira geração da sequência PD. O gráfico interno corresponde ao espectro para o caso periódico, que representa a primeira geração desta sequência.

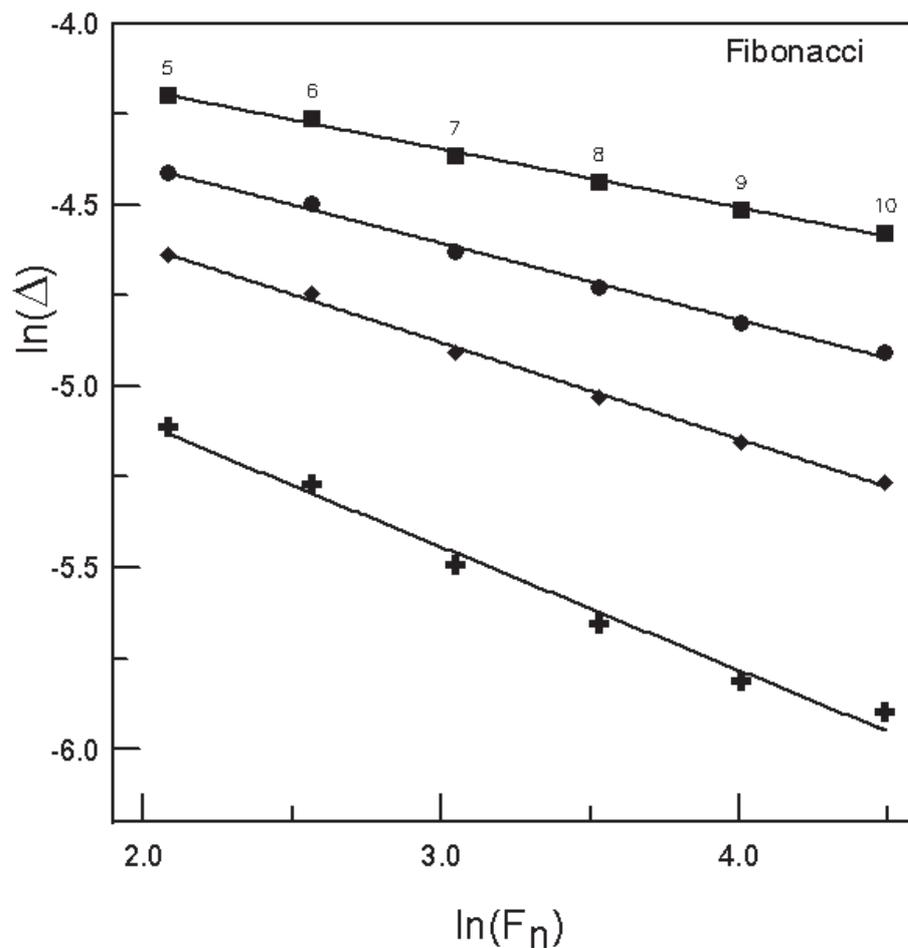


Figura 34: Propriedade de localização dos modos de fonons ópticos na sequência FB. Os índices acima das figuras geométricas, indicam a geração para todos os pontos abaixo deles. A linha sólida representa um *fit* linear. Os coeficientes dos *fits* lineares são dados na Tabela 3, junto com os valores de cada vetor de onda.

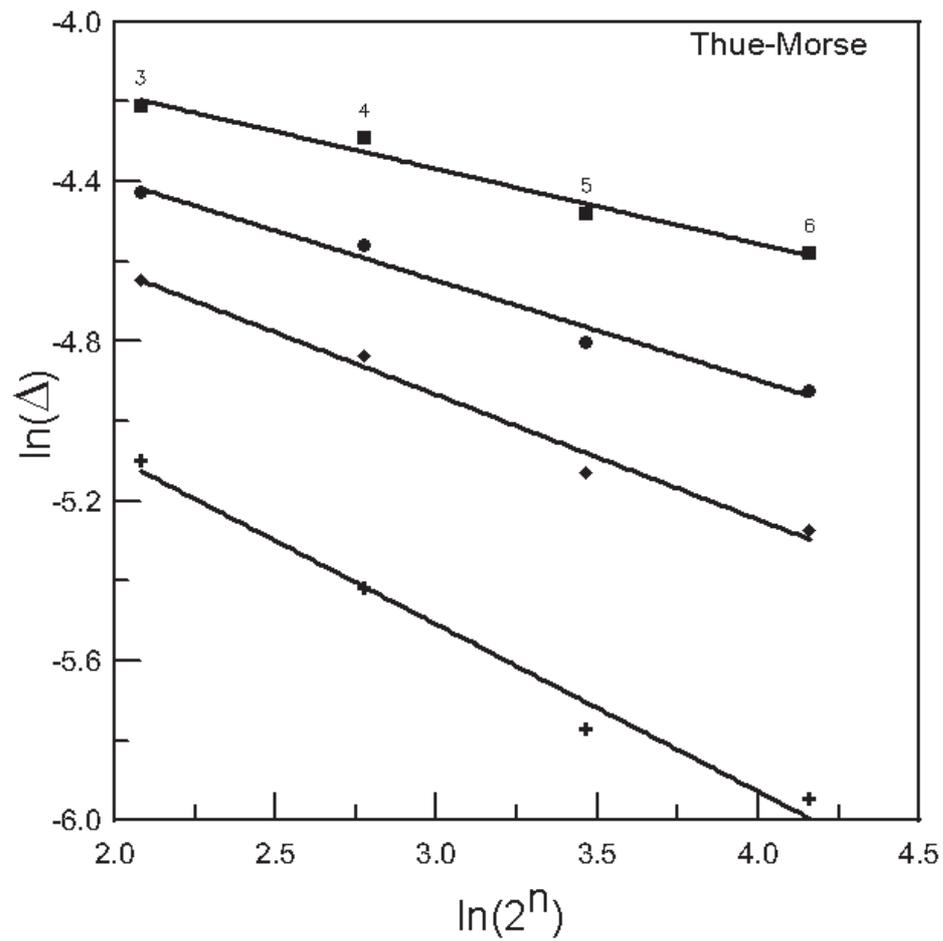


Figura 35: Propriedade de localização dos modos de fonons ópticos na sequência TM. Os índices acima das figuras geométricas, indicam a geração para todos os pontos abaixo deles. A linha sólida representa um *fit* linear. Os coeficientes dos *fits* lineares são dados na Tabela 3, junto com os valores de cada vetor de onda.

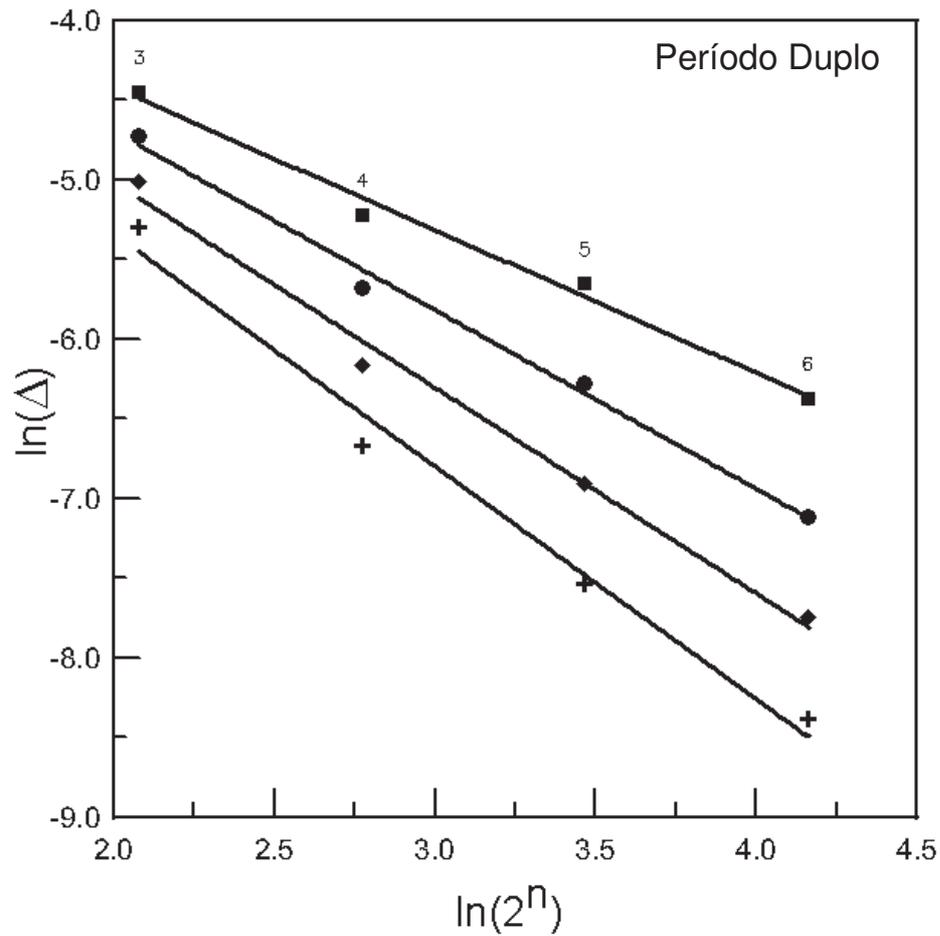


Figura 36: Propriedade de localização dos modos de fonons ópticos na sequência PD. Os índices acima das figuras geométricas, indicam a geração para todos os pontos abaixo deles. A linha sólida representa um *fit* linear. Os coeficientes dos *fits* lineares são dados na Tabela 3, junto com os valores de cada vetor de onda.

---

## 4 O problema de muitos corpos e a Teoria de cálculos *Ab initio*

---

Nos dias atuais uma das principais preocupações dos pesquisadores em física e ciência de materiais é com respeito a descrição das propriedades dos sistemas em escalas atômicas. Neste nível de nanoestrutura, o problema de muitos corpos torna-se permanente e as ferramentas utilizadas devem ser baseadas nos conceitos da mecânica quântica, cujas soluções estão longe de serem consideradas triviais mas podem ser simplificadas através de métodos de aproximação adequados para cada tipo de sistema. Um dos objetivos principais da física da matéria condensada é encontrar uma boa aproximação que contenha a física envolvida nas equações de Schrödinger, possibilitando bons resultados sem a necessidade de um alto custo computacional. Esta busca está relacionada ao que chamamos hoje de cálculos de primeiros princípios, como o próprio nome já descreve é UM que não pode ser deduzido de outro. Em física, quando tentamos resolver um problema a partir do nível onde as leis físicas são estabelecidas, sem o uso de modelos, dizemos que os cálculos realizados são de primeiros princípios. Também chamados de cálculos *ab initio*, que formam o objetivo principal desta tese.

### 4.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Um sistema material é formado por um número muito grande de partículas (elétrons e núcleos) que interagem entre si e realizam movimentos como translação, rotação e/ou vibração. O Hamiltoniano que expressa todos os termos de interação é escrito como:

$$\hat{H} = \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{T}_n(\vec{R}) + \hat{V}_{e-n}(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{V}_{e-e}(\vec{r}) + \hat{V}_{n-n}(\vec{R}), \quad (4.1)$$

onde  $\hat{T}$  e  $\hat{V}$  representam a energia cinética e potencial respectivamente. Os índices  $e - n$ ,  $e - e$  e  $n - n$  indicam as interações coulombianas entre elétron-núcleo, elétron-elétron e

núcleo-núcleo, onde os termos são dados pelas seguintes relações:

$$\hat{T}_e(\vec{r}) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 \quad (4.2)$$

$$\hat{T}_n(\vec{R}) = -\frac{1}{2} \sum_{I=1}^{N_n} \frac{\nabla_I^2}{M_I}, \quad (4.3)$$

$$\hat{V}_{e-n}(\vec{r}, \vec{R}) = -\sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_n} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}, \quad (4.4)$$

$$\hat{V}_{e-e}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=i+1}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (4.5)$$

$$\hat{V}_{n-n}(\vec{R}) = \sum_{I=1}^{N_n} \sum_{J=I+1}^{N_n} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}. \quad (4.6)$$

com  $\vec{r}$  e  $\vec{R}$  denotando as coordenadas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente.

Se fizermos uma comparação entre a massa do elétron e a massa do núcleo saberemos que esta razão é da ordem de  $10^3$  de modo que, os elétrons se movem com velocidades bem maiores que núcleos. Desta forma, podemos tratar os núcleos como cargas fixas envolvidas por uma nuvem eletrônica, gerando um potencial eletrostático externo, considerando o operador  $\hat{T}_n$  como uma perturbação externa do hamiltoniano. Esta aproximação adiabática ou aproximação de Born-Oppenheimer nos permite resolver a equação de Schrödinger para o movimento eletrônico ignorando assim, possíveis transições eletrônicas causadas pelo movimento nuclear. O operador Hamiltoniano segundo a aproximação de Born-Oppenheimer é

$$\hat{H} = \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{e-n}(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{V}_{e-e}(\vec{r}). \quad (4.7)$$

O uso desta aproximação produz uma grande simplificação matemática no estudo quântico de sistemas como moléculas, cristais, superfícies, entre outros, e em geral, funciona perfeitamente para os casos onde não existam degenerescência ou quase degenerescência dos estados eletrônicos. Além disso, um cuidado especial deve ser dedicado ao tratamento de metais, onde a falta de um *gap* de energia produz efeitos qualitativos importantes.

O hamiltoniano na equação (4.7), depende apenas das coordenadas espaciais dos elétrons. No entanto, para descrevermos completamente um sistema de N elétrons, é necessário, além das coordenadas espaciais  $\vec{r}_i$ , especificarmos também o suas coordenadas de *spin*  $\omega_i$ . Se considerado o caso de um gás de elétrons não interagentes e, sabendo

que elétrons obedecem à estatística de Fermi estando sujeitos ao princípio da exclusão de Pauli. O hamiltoniano de tal sistema pode ser escrito como:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N_e} \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V(\vec{r}_i) \right] = \sum_{i=1}^{N_e} \hat{h}(\vec{r}_i), \quad (4.8)$$

onde  $\hat{h}(\vec{r}_i)$  é um operador que atua somente sobre o elétron indicado pelas coordenadas  $\vec{r}_i$ . Este operador possui um conjunto de autofunções que formam uma base de orbitais de *spin*:

$$\hat{h}(\vec{r}_i) \psi_j(\vec{x}_i) = E_j \psi_j(\vec{x}_i), \quad (4.9)$$

onde  $\vec{x}_i$  denota o conjunto de coordenadas espaciais e de *spin* para um sistema de N elétrons.

## 4.2 Teoria do Funcional da Densidade

Continuando a busca por métodos aproximativos que simplifiquem a abordagem de sistemas com muitos elétrons, uma das maneiras mais utilizadas em várias aproximações existentes consiste em tratar o sistema de elétrons utilizando a função de onda total  $\Psi$ , que deve satisfazer a equação (4.8), como objeto fundamental. Um exemplo deste tipo convencional de aproximação é o método de Hartree-Fock (HF) [77, 78, 79, 80] que transforma o problema de N corpos em N problemas de um único corpo empregando funções de onda anti-simétricas. No entanto, existe um tratamento, considerado mais simples na maioria dos problemas, onde o objeto fundamental é a densidade eletrônica total  $\rho(\vec{r})$  que representa o número de elétrons que são encontrados num dado volume [81, 82]. A base deste método está relacionada a uma aproximação de campo médio em que os elétrons se movem como partículas independentes em um potencial efetivo gerado por íons e por outros elétrons. Aqui, podemos escrever a equação de Schrödinger de N elétrons como uma equação de densidade eletrônica com apenas três variáveis espaciais. A solução exata desta aproximação foi dada por Hohenberg e Kohn [25] (HK) em 1964 e é conhecida como Teoria do Funcional da Densidade (DFT). O DFT possibilita o tratamento exato do problema de muitos corpos utilizando cálculos de primeiros princípios, produzindo resultados extremamente eficientes, exceto quando estamos trabalhando com excitações. Isso se deve ao fato dos cálculos realizados com o método DFT produzirem valores para os *gaps* de energia bem abaixo dos valores experimentais para praticamente todos os materiais.

### 4.2.1 Teorema Hohenberg-Kohn

Hohenberg e Kohn propuseram dois teoremas relacionados a densidade eletrônica que são a base da teoria do funcional da densidade. Não iremos apresentar uma demonstração dos teoremas, mas sim enuncia-los de forma simples para que tenhamos uma compreensão geral da teoria DFT. Considerando um sistema com  $N$  elétrons sendo  $\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$  o vetor posição do  $i$ -ésimo elétron, temos:

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

No formalismo de Hohenberg e Kohn a energia de interação Coulombiana é tratada como um potencial externo. Este primeiro teorema afirma que podemos expressar a energia como um funcional da densidade eletrônica

$$E[\rho(\vec{r})] = \hat{T}_e[\rho(\vec{r})] + \hat{V}_{e-e}[\rho(\vec{r})] + \hat{V}_{e-n}[\rho(\vec{r})], \quad (4.10)$$

onde:  $\hat{V}_{e-n}[\rho(\vec{r})]$  é o termo dependente do sistema e  $\hat{T}_e[\rho(\vec{r})] + \hat{V}_{e-e}[\rho(\vec{r})]$  é o termo comum para todos os sistemas definido como funcional de Hohenberg-Kohn  $F_{HK}$

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})]. \quad (4.11)$$

Substituindo na equação (4.10), encontramos

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + V_{e-n}[\rho(\vec{r})]. \quad (4.12)$$

Conhecido o valor exato do funcional  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  poderíamos resolver a equação de Schrödinger para qualquer tipo de problema, desde os mais simples até os problemas de muitos corpos. No entanto, ainda não conhecemos a forma exata deste funcional. Determinar o funcional  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  exato é extremamente importante e representa o maior desafio da teoria do funcional da densidade.

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

Este teorema trata-se de um princípio variacional mantendo-se o vínculo de conservação do número de partículas  $\int \rho(\vec{r}) d^3r = N_e$  e afirma a existência de uma única densidade eletrônica que, quando inserida na equação (4.10) determina o valor mínimo da energia.

$$E_0 \leq E[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] + V_{e-n}[\rho(\vec{r})]. \quad (4.13)$$

A minimização da energia como um funcional do vetor de onda (método de HF) exige um alto custo computacional devido a alta dimensionalidade do vetor de onda. Usando o teorema de Hohenberg-Kohn e o princípio variacional, o problema é formulado em termos do funcional da densidade reduzindo a complexidade do sistema e conseqüentemente o custo computacional.

### 4.2.2 Equações de Kohn-Sham

Como foi descrito na seção anterior, o teorema de Hohenberg-Kohn nos mostra a existência de um funcional universal da energia em função da densidade eletrônica  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ , que nos permite resolver qualquer problema relacionado a sistema de muitos corpos. No entanto, a forma exata deste funcional ainda é desconhecida. Como o teorema de Hohenberg-Kohn não nos apresenta uma maneira de calcularmos  $E_0$  somente a partir de  $\rho_0(\vec{r})$ , nem como encontrar  $\rho_0(\vec{r})$  sem primeiro encontrarmos a função de onda, sozinho ele não é suficiente para resolver o problema. Um método para encontrar o estado de grupo de um sistema foi proposto por Kohn e Sham [26].

O método de Kohn-Sham é baseado em um conjunto de equações de autovalor que obedecem a teoria (DFT), e consiste basicamente em tratar o sistema de muitos corpos interagentes como um sistema auxiliar formado por partículas não interagentes em um potencial externo  $V_{KS}(\vec{r}_i)$  que representa a energia potencial do sistema auxiliar, devendo ser obrigatoriamente igual a energia potencial do sistema real. Conseqüentemente, a densidade eletrônica do sistema auxiliar  $\rho_s(\vec{r}_i)$  também será igual a densidade do sistema real  $\rho_0(\vec{r}_i)$ , decorrente do fato de que à partir da densidade eletrônica do estado fundamental podemos encontrar o potencial externo, que é o primeiro teorema de Hohenberg-Kohn.

Quando definimos um sistema de partículas não interagentes, devemos relacionar as contribuições Coulombianas entre os íons (atração e repulsão) com um potencial externo  $\hat{V}_{EXT}[\rho(\vec{r})]$ . Desta forma, o funcional da densidade eletrônica associado a partículas independentes é escrito como

$$E[\rho(\vec{r})] = \hat{T}_s[\rho(\vec{r})] + \hat{V}_H[\rho(\vec{r})] + \hat{V}_{EXT}[\rho(\vec{r})] + \hat{V}_{xc}[\rho(\vec{r})], \quad (4.14)$$

onde  $\hat{T}_s[\rho(\vec{r})]$  está relacionado com a energia cinética do sistema auxiliar de elétrons não interagentes, e que não é igual a energia cinética do sistema real, mas possui magnitude similar. O termo  $\hat{V}_H[\rho(\vec{r})]$  define as interações elétron-elétron puramente Coulombianas para uma certa densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ . O último termo  $\hat{V}_{xc}[\rho(\vec{r})]$  é o potencial de troca e correlação decorrente da diferença entre  $\hat{T}_s[\rho(\vec{r})] + \hat{V}_H[\rho(\vec{r})]$  e o funcional da densidade

verdadeiro para um sistema de partículas interagente.

Os quantidades  $T_s[\rho(\vec{r})]$ ,  $V_H[\rho(\vec{r})]$  e  $V_{EXT}[\rho(\vec{r})]$  podem ser determinadas, se o problema for definido por parâmetros de primeiros princípios. Com  $\rho(\vec{r})$  escrita como a soma do quadrado de um conjunto de funções de onda ortonormais

$$\rho(\vec{r}) = \rho_s(\vec{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (4.15)$$

que são soluções da equação de Schrödinger para  $N$  elétrons não interagentes se movendo num certo potencial. A energia correspondente ao potencial  $V_H[\rho(\vec{r})]$  é dada por

$$E_H[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}d^3\vec{r}', \quad (4.16)$$

e a energia devido ao potencial  $V_{EXT}[\rho(\vec{r})]$  é

$$E_{EXT}[\rho(\vec{r})] = -e^2 \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r}|} d^3\vec{r}. \quad (4.17)$$

A proposta de Kohn-Sham consiste em minimizar  $E[\rho(\vec{r})]$  com relação a  $\rho(\vec{r})$ :

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho_s(\vec{r})} = \frac{\delta T_s[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho_s(\vec{r})} + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{EXT}[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})], \quad (4.18)$$

onde

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (4.19)$$

No entanto, a aplicação direta da equação (4.14) para a obtenção da energia mínima do sistema possui dois obstáculos:

1. Ainda não temos conhecimento exato da energia de troca e correlação  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ .
2. O termo da energia cinética é formulado em função da densidade eletrônica de carga.

Uma vez que, num sistema de partículas não interagentes não há interação elétron-elétron nem interações coulombianas, os termos  $V_H[\rho(\vec{r})]$ ,  $V_{EXT}[\rho(\vec{r})]$  e  $V_{xc}[\rho(\vec{r})]$  são desprezados e a minimização da energia é dada simplesmente pela energia cinética e o potencial externo do sistema auxiliar  $V_{KS}[\rho(\vec{r})]$

$$\frac{\delta E}{\delta \rho_s(\vec{r})} = \frac{\delta T_s[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho_s(\vec{r})} + V_{KS}[\rho(\vec{r})], \quad (4.20)$$

Por comparação das equações (4.18) e (4.20), observamos que ambas as minimizações têm

a mesma solução se  $V_{KS}[\rho(\vec{r})]$  for tomado como

$$V_{KS}[\rho(\vec{r})] = V_H[\rho(\vec{r})] + V_{EXT}[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})]. \quad (4.21)$$

O Hamiltoniano para um sistema de partículas não interagentes é

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^{N_e} \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(\vec{r}_i) \right] = \sum_{i=1}^{N_e} \hat{H}_i^{KS}. \quad (4.22)$$

e em particular, a equação de Schrödinger para este sistema auxiliar é

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(\vec{r}_i) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}). \quad (4.23)$$

As equações (4.15), (4.21) e (4.23) constituem as chamadas equações de Kohn-Sham, onde a solução da equação (4.23) é obtida através de um cálculo autoconsistente. Assumindo que o funcional de troca e correlação é conhecido, podemos encontrar a densidade eletrônica do sistema e conseqüentemente, as soluções da equação de Schrödinger. O maior custo computacional na resolução de problemas relacionados a DFT está no processo de minimização. O sucesso dos resultados obtidos utilizando a teoria DFT em conjunto com as equações de Kohn-Sham está inteiramente ligado na escolha apropriada para o funcional de troca e correlação  $V_{xc}[\rho(\vec{r})]$ . Existem hoje, várias aproximações para esse termo, dentre elas, destacamos duas que serão extensivamente usadas neste trabalho, a Aproximação de Densidade Local (LDA) e a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA).

### 4.2.3 Aproximação de Densidade Local (LDA)

A aproximação de densidade local (LDA) propõem que o funcional de troca e correlação pode ser escrito como um funcional da densidade eletrônica local associado a um gás de elétrons homogêneos. Nesta aproximação cada volume infinitesimal no espaço ( $d\vec{r}$ ) continuará com uma energia de troca e correlação que possui o mesmo valor se estivéssemos tratando de todo o espaço preenchido por um gás de elétrons homogêneos com a mesma densidade encontrada em  $d(\vec{r})$ , supondo que  $\rho(\vec{r})$  varia suavemente nas proximidades do ponto  $\vec{r}$ . Assim, escreve-se

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (4.24)$$

O potencial de troca e correlação é dado por:

$$V_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta \rho(\vec{r})} = \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] + \rho(\vec{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}^{LDA}}{\partial \rho(\vec{r})}, \quad (4.25)$$

onde  $\varepsilon_{xc}^{LDA}$  é a energia de troca e correlação por elétron em um gás de elétrons homogêneo com densidade  $\rho(\vec{r})$ . Esta aproximação foi descrita por Hohenberg e Kohn [25] e é corretamente aplicada no limite de pequenas variações da densidade.

Independente da parametrização, na aproximação LDA podemos escrever

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int d^3\vec{r} [\varepsilon_x^{hom}[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c^{hom}[\rho(\vec{r})]], \quad (4.26)$$

onde se separa o termo de troca  $\varepsilon_x$ , que para um gás homogêneo é encontrado facilmente (já que as interações eletrostáticas são nulas), e o termo de correlação  $\varepsilon_c$  (é um termo complexo e não pode ser determinado exatamente). Cerperley e Alder [83] utilizando simulação de Monte Carlo Quântico para um gás de elétrons homogêneos e interagentes obteve  $\varepsilon_c$  com alta precisão para vários valores de densidade.

Existem várias versões para encontrar o valor mais adequado de  $\varepsilon_{xc}^{LDA}$ . Uma das mais usadas é a considerada por Perdew e Zunger [29] baseada nos cálculos de Cerperley e Alder em que eles, com o propósito de tornar o problemas computacionalmente mais simples, consideram a densidade eletrônica como uma função do raio de Wigner  $r_s$  (raio da esfera que tem o volume por átomo desse gás) de forma que  $\varepsilon_{xc}^{LDA}$  possa ser obtido para qualquer valor de  $\rho(\vec{r})$ . Assim

$$\rho(\vec{r}) = \frac{3}{4\pi} \frac{1}{r_s^3}. \quad (4.27)$$

Resumidamente, o cálculo DFT usando a aproximação LDA segue os seguintes passos: escolhemos primeiramente um valor para  $\rho(\vec{r})$ , em seguida encontramos o potencial de troca e correlação  $V_{xc}[\rho(\vec{r})]$  usando a equação (4.25). Logo, substituímos este valor na equação (4.23) que é resolvida, gerando uma estimativa inicial para os orbitais que, por sua vez, geram uma nova densidade eletrônica, que permite calcular um novo potencial de troca e correlação, gerando assim um novo conjunto de orbitais de Kohn-Sham, que geram uma nova densidade eletrônica, e assim por diante. O cálculo termina quando não ocorrem mais mudanças significativas na densidade eletrônica e nos orbitais. Este cálculo é uma espécie de campo autoconsistente entre o potencial de troca e correlação e os orbitais Kohn-Sham. A energia mínima é encontrada após a convergência dos cálculos relacionados a densidade eletrônica convergida e do funcional  $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ .

### 4.2.4 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

De maneira geral, os resultados obtidos em cálculos de estrutura eletrônica utilizando a aproximação LDA apresentam valores considerados bons. No entanto, quando tratamos de sistemas altamente correlacionados, LDA tende a subestimar os *band gaps* e sobrestimar as energias. Isto decorre do fato que para sistemas em que a densidade eletrônica não é uniforme (sistemas reais), a aproximação LDA não é aconselhada. Um refinamento pode ser feito a LDA considerando o funcional  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  em termos do gradiente da densidade de carga total, a chamada Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) [30]. Escrevendo

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^{e\uparrow}(\vec{r}), \rho^{e\downarrow}(\vec{r})] = \int f[\rho^{e\uparrow}(\vec{r}), \rho^{e\downarrow}(\vec{r}), \nabla\rho^{e\uparrow}(\vec{r}), \nabla\rho^{e\downarrow}(\vec{r})], \quad (4.28)$$

onde  $f$  é uma função das densidades de *spin* e seus gradientes.

Existem várias propostas para o funcional  $E_{xc}^{GGA}$ , algumas são semi-empíricas, que usam dados experimentais em suas derivações, e outras são encontradas através de cálculos de primeiros princípios, como por exemplo o funcional de Perdew-Burke-Erzenhof [30, 84] (PBE) que será usado neste trabalho.

Da mesma forma que a aproximação LDA, a GGA também possui suas limitações mas supera a primeira no que diz respeito aos resultados mais realísticos de energia de barreiras e de absorção em metais ou semicondutores.

### 4.2.5 Método de Ondas Planas

Há muitos anos, desde o princípio da mecânica quântica, o problema de calcular as autofunções e autovalores da equação de Schrödinger para sistemas periódicos é um problema de interesse fundamental. Mas, após a formulação do teorema de Bloch (2.11), onde um número infinito de funções de onda são representados por um número finito de funções de onda em cada vetor de onda  $\vec{k}$ , para resolver a equação de Schrödinger para um dado estado eletrônico se faz necessária a expansão da função de onda

$$\psi_{\vec{k}} = \sum_{\vec{Q}} C_{(\vec{k}+\vec{Q})} \exp^{i(\vec{k}+\vec{Q})\cdot\vec{r}}, \quad (4.29)$$

onde  $C_{(\vec{k}+\vec{Q})}$  são os coeficientes das funções de onda.

Os resultados obtidos para os autoestados e autovalores serão considerados bons quanto maior for o número de ondas planas na expansão (4.29), no entanto, este número exige um valor limite devido ao corte na energia cinética. Cálculos detalhados do método

de ondas planas são encontrados na referência [85].

### 4.2.6 Discretização do espaço dos $\vec{k}$

Através do teorema de Bloch para um sistema periódico podemos mapear a primeira zona de Brillouin por meio de um conjunto contínuo de  $\vec{k}$ -pontos em toda a região do espaço recíproco. Desta forma, as funções de onda eletrônicas nos  $\vec{k}$ -pontos são praticamente idênticas, tornando possível sua representação através de um único  $\vec{k}$ -ponto. Os estados ocupados em cada ponto contribuem para o potencial eletrônico de um sólido determinando sua energia total. Quando considerado um conjunto de  $\vec{k}$ -pontos muito denso os erros reservados a esta aproximação são considerados desprezíveis.

Dentre os métodos existentes para obter uma melhor aproximação para o potencial eletrônico de uma banda eletrônica cheia, desejamos destacar o método de Monkhorst e Pack [86], escolhido para ser usado em nossos cálculos, que trata o conjunto de  $\vec{k}$ -pontos como sendo idêntico, gerando as funções periódicas baseadas nas simetrias de grupo e, em coordenadas fracionárias, o *grid* retangular de pontos em  $\vec{k}$  que são distribuídos em toda a zona de Brillouin.

## 4.3 Pseudopotenciais

Quando estamos trabalhando com sólidos, é bem conhecido que suas propriedades físicas dependem dos elétrons de valência numa proporção muito maior que os elétrons localizados próximos ao núcleo. Desta forma, podemos dividir os elétrons em um átomo deste sólido em dois tipos: os elétrons de valência (elétrons semi-livres que estão localizados a uma distância maior do núcleo) e os elétrons de caroço (elétrons mais próximos e firmemente ligados ao núcleo). Os estados de caroço estão localizados próximos ao núcleo, já os estados dos elétrons de valência devem oscilar muito rapidamente na região próxima ao caroço, resultando num alto valor de energia cinética que tende a cancelar o potencial Coulombiano, mantendo a ortogonalidade entre os elétrons e o caroço. A aproximação de pseudopotenciais consiste em removermos os elétrons de caroço e o forte potencial Coulombiano, e substituí-los por um pseudopotencial mais fraco em um conjunto de pseudofunções de onda, mais suaves, que modelam os elétrons de valência e não oscilam na região do caroço, Figura 37 [88]. Tornar essas pseudofunções cada vez mais suaves, mantendo as características e a precisão do sistema, é o objetivo dos pseudopotenciais, cujo método pode iniciar de duas formas: definindo pseudopotenciais iônicos que

garantam apenas a interação dos elétrons de valência ou definindo um pseudopotencial total sobre todos os elétrons de valência. Desta forma, há também duas maneiras de definirmos os potenciais [89]: Potenciais empíricos ajustados através de dados atômicos, e os potenciais *ab initio* construídos para ajustar as propriedades de valência calculadas para o átomo. Neste último, destacamos os pseudopotenciais de norma-conservada e os ultramacios.

- Pseudopotenciais de norma-conservada: É uma combinação entre as real e pseudo funções de onda fora da região do caroço, garantindo que a soma das cargas na região do caroço seja igual para ambas [90] utilizando um tipo de pseudopotencial não local que use um potencial diferente para cada componente do momentum angular. Os pseudopotenciais de norma-conservada tendem a reproduzir as propriedades de espalhamento do caroço dentro de uma larga escala de energia [91].
- Pseudopotenciais ultramacios: Garantem uma maior suavidade às pseudofunções de onda, sem perder a precisão, através de uma função suave e uma função auxiliar que varia rapidamente em torno do caroço iônico [89]. A utilização deste potencial para um tratamento de valência apenas no início de uma camada atômica,  $1s$ ,  $2p$ ,  $3d$ , etc., exclui a existência de estados de caroço. Uma formulação para este tipo de potencial foi descrita por Vanderbilt no início de 1990 [92] definindo os chamados pseudopotenciais *ultrasoft*. Como o próprio nome sugere, trata-se de pseudofunções de onda muito mais suaves que são conseguidas relaxando os vínculos que caracterizam a norma-conservada. Desta forma, a densidade total de elétrons de valência pode ser dividida nas chamadas contribuições *hard* (forte) e *soft* (suave). Estes pseudopotenciais garantem a mesma exatidão nos cálculos e necessitam de um custo computacional bem menor que o exigido pelos cálculos utilizando norma-conservada.

De modo geral, os pseudopotenciais devem ser gerados obedecendo os seguintes critérios:

1. A carga do caroço produzida pelas pseudofunções de onda deve ser a mesma que aquela produzida pelas funções de onda atômicas. Isto assegura que o pseudo átomo produza as mesmas propriedades de espalhamento que o núcleo iônico.
2. Os autovalores do pseudoelétron devem ser os mesmos que os autovalores de valência obtidos através das funções de onda atômicas.
3. As pseudofunções de onda devem ser contínuas no raio do caroço bem como suas derivadas primeira e segunda, devem também ser não oscilatórias.

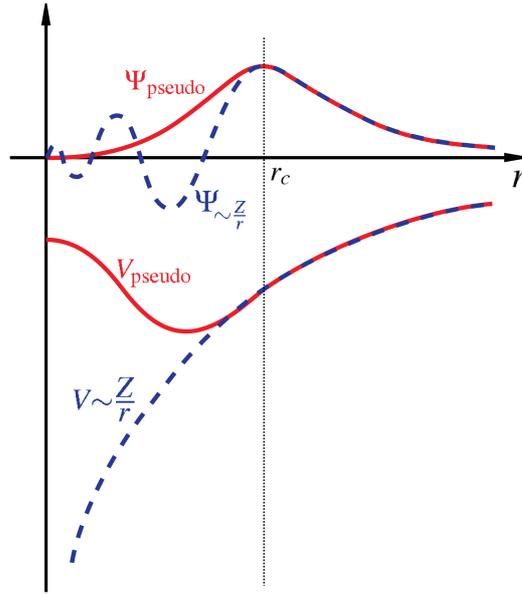


Figura 37: Comparação entre a função de onda de um potencial Coulombiano do núcleo (linha azul) e a função de onda para o pseudopotencial (linha vermelha).

4. A equação de Schrödinger é invertida para encontrarmos o potencial que produzirá as funções de onda, isto é o pseudopotencial

## 4.4 Propriedades Ópticas em Cristais

Quando incidimos um feixe de luz sobre um sólido, provocamos uma certa perturbação eletromagnética no sistema como um todo. As diversas respostas a essa perturbação é o que chamamos de propriedades ópticas do sólido. Experimentalmente, as quantidades ópticas mais simples de serem medidas são os coeficientes de absorção  $\alpha(\omega)$  e reflexão  $R(\omega)$  devido a complexidade do problema com inclusão de efeitos de polarização e possíveis complicações na estrutura da amostra. Na teoria, podemos reduzir os cálculos dessas propriedades ao de uma única função resposta que seja um tensor dielétrico complexo, dado pela seguinte relação entre as partes real e imaginária:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1 + i\epsilon_2. \quad (4.30)$$

A conexão entre essas partes é realizada através da transformada de Kramers-Kronig [93]. A parte imaginária da função dielétrica é dada por:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{8\pi^2}{V} \sum_{k,v,c} |\langle \psi_k^c | \hat{u} \cdot \vec{r} | \psi_k^v \rangle|^2 \delta(E_k^c - E_k^v - \omega) \quad (4.31)$$

onde,  $V$  é o volume da célula unitária,  $\hat{u}$  é o vetor que define a polarização do campo elétrico incidente, e os índices  $v$  e  $c$  denotam estados de valência e condução, respectivamente.

A parte real, obtida a partir da parte imaginária, tem a forma:

$$\epsilon_1(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega'. \quad (4.32)$$

Com o conhecimento de tais componentes, podemos obter as constantes ópticas que caracterizam o material proposto [94, 1]. A parte real da condutividade óptica (condutividade elétrica do material na presença de um campo elétrico oscilante) é definida por,

$$\text{Re}\sigma(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} \epsilon_2(\omega). \quad (4.33)$$

O índice de refração complexo do meio (variação na função de onda eletromagnética na presença do meio) é definido como

$$N = n(\omega) + ik(\omega) = \sqrt{\epsilon(\omega)}, \quad (4.34)$$

onde o índice de refração  $n$  define a velocidade de fase da luz no material  $v = c/n$  ( $v$  é a velocidade da luz no material e  $c$  é a velocidade da luz no vácuo), e o coeficiente de extinção  $k$  nos diz quão rápido foi o decaimento da amplitude da onda. Cada uma dessas componentes é descrita como:

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{|\epsilon(\omega)| + \epsilon_1(\omega)}{2}} \quad (4.35)$$

e

$$k(\omega) = \sqrt{\frac{|\epsilon(\omega)| - \epsilon_1(\omega)}{2}}. \quad (4.36)$$

Estas quantidades estão diretamente relacionadas com quantidades ópticas como os coeficientes de absorção (quantidade de energia dissipada por unidade de espessura do material, ligada diretamente ao coeficiente de extinção) e de reflexão ou refletância (definida na superfície do meio como a razão entre o campo elétrico refletido e o incidente) do meio, que são dados por:

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega k(\omega)}{c} \quad (4.37)$$

e

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}. \quad (4.38)$$

Além dessas quantidades ópticas descritas anteriormente, existe uma relacionada à

perda de energia do elétron quando ele penetra um dielétrico homogêneo. Esta função perda de energia é descrita com base na função dielétrica através da relação

$$L(\omega) = -\text{Im}\left(\frac{1}{\epsilon(\omega)}\right). \quad (4.39)$$

As propriedades ópticas apresentam certa anisotropia quando calculadas em sólidos que não possuem uma perfeita simetria cúbica, que pode ser incluída nos cálculos quando consideramos a polarização da onda eletromagnética incidente. Os resultados para a função resposta podem ser obtidos considerando: (a) uma radiação polarizada, onde a luz incide perpendicular à superfície do cristal, (b) uma radiação não polarizada, o vetor campo elétrico é uma média entre a direção da luz incidente e a normal à superfície do cristal, e (c) policristalina, o campo eletromagnético isotrópico sem nenhuma direção especificada.

---

## 5 Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Ópticas do CaO

---

Óxidos metálicos são uma classe de materiais com aplicações em catálise (combinação química de certos materiais na presença de outras substâncias) e em problemas de domínio microeletrônico. Nos dias atuais uma particular atenção têm sido dedicada ao óxido de zinco (ZnO) devido ao seu potencial de aplicação em diodos emissores de luz ultravioleta e diodos de *laser*. Esses dispositivos estão relacionados com o largo *gap* direto da banda de energia (3.35 eV), a energia de ligação dos excitons (60 meV) e a baixa capacidade de bombeamento óptico a temperatura ambiente [95, 96]. Isto sugere a investigação das propriedades de outros óxidos ampliando futuras aplicações optoeletrônicas. Particularmente, o óxido de cálcio (CaO) é considerado um óxido típico, do ponto de vista teórico, tendo um largo *band gap* (7.1 eV [97]) e uma alta constante dielétrica (11.8). Além disso, cálculos de estrutura de bandas do CaO utilizando a aproximação de densidade local (LDA) predizem um estado de grupo ferromagnético quasi-metálico, indicando que o CaO possui um papel muito importante no moderno campo da spintrônica [98]. Kenmochi *et al.* [99] tem apresentado uma nova classe de semicondutores ferromagnéticos diluídos, baseados em CaO sem transição de elementos metálicos.

O CaO apresenta uma estrutura cristalina tipo NaCl com grupo espacial  $Fm\bar{3}m$  e é um material iônico com alguns graus de covalência em suas ligações. Está presente em quantidades significativas na superfície da Terra, tornando-se um material de baixo custo, com vasto interesse em diversas áreas como por exemplo a geofísica.

No ano de 1980, Kaneko e colaboradores [100, 101] sugeriram que o CaO fosse um material de *band gap* indireto com o *gap* de menor energia localizado no ponto de alta simetria X da zona de Brillouin. Depois disso, estudos teóricos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com as aproximações LDA, *exact exchange* (EXX) e Hartree-Fock (HF) mostraram resultados não conclusivos, sugerindo que o CaO é um

material que pode ter o *band gap* direto ou indireto, dependendo do nível de cálculo usado [102, 103, 104, 105, 106, 107]. Como sabemos, os resultados de cálculos de estrutura de bandas baseados no método LDA apresentam valores menores para o *gap* de energia e o tamanho da banda de valência quando comparados com dados experimentais. Isto se deve ao cancelamento incompleto das auto-interações.

Neste capítulo apresentamos resultados de cálculo *ab initio* para um cristal cúbico de CaO utilizando a teoria DFT com as aproximações LDA e GGA, além de uma análise comparativa entre os dois métodos. Após a otimização da estrutura cristalina, obtivemos resultados para a estrutura de bandas, densidade de estados e propriedades ópticas.

## 5.1 Otimização da Geometria

A célula unitária do CaO tem simetria cúbica de face centrada (fcc), grupo espacial  $Fm\bar{3}m$  com parâmetros de rede 4,712 Å e 4,819 Å, definida pelos cátions Ca (Carbono) e os ânions O (oxigênio) nas seguintes posições: (0, 0, 0) e (0.5, 0.5, 0.5), respectivamente, Figura 38. A otimização da estrutura do cristal foi realizada usando o software CASTEP (Cambridge Sequential Total Energy Package) que, baseado nos métodos de pseudopotenciais, nos permite calcular propriedades como parâmetros de rede, propriedades estruturais, estruturas de bandas, densidades de estados, densidades de carga, funções de onda e propriedades ópticas. O conjunto de bases de ondas planas foi usado com uma energia de corte de 700 eV para a otimização da geometria com o esquema Monkhorst-Pack [86] (9 9 9) para integração da zona de Brillouin. O pseudopotencial utilizado foi do tipo *ultrasoft*, com uma tolerância na convergência da auto-consistência caracterizada por uma energia total por átomo de  $10^{-5}$  eV/átomo, um limite para a força iônica de 0,03 eV/Å e componentes para o *stress* e deslocamento iônico de 0,05 GPa e  $10^{-3}$  Å. O cálculo CASTEP-LDA levou 03 iterações para convergir, enquanto o cálculo CASTEP-GGA tomou 02 iterações, caracterizando a simplicidade da estrutura do óxido de cálcio.

## 5.2 Resultados das Propriedades Estruturais

A geometria da célula cúbica do CaO resultou para as constantes de rede, utilizando as duas aproximações, os seguintes valores: 4,712 Å (LDA) e 4,819 Å (GGA), considerados excelentes se comparados com o valor experimental 4,81 Å [108], resultando num volume de 104,596 Å<sup>3</sup> para o LDA e 111,917 Å<sup>3</sup> para o GGA (maior que os valores experimentais,

como se espera de um cálculo que inclui o gradiente da densidade eletrônica). A energia total por célula unitária, após a convergência, para o LDA foi -1441.92 eV e para o GGA -1445.96 eV, mostrando a melhor precisão do funcional PBE para estimativas de propriedades estruturais. A estrutura de célula otimizada do CaO é mostrada na Figura 38, com sua célula unitária (lado esquerdo da figura) e a célula primitiva (lado direito da figura). Todos os resultados aqui apresentados foram realizados utilizando a estrutura de célula primitiva do cristal CaO.

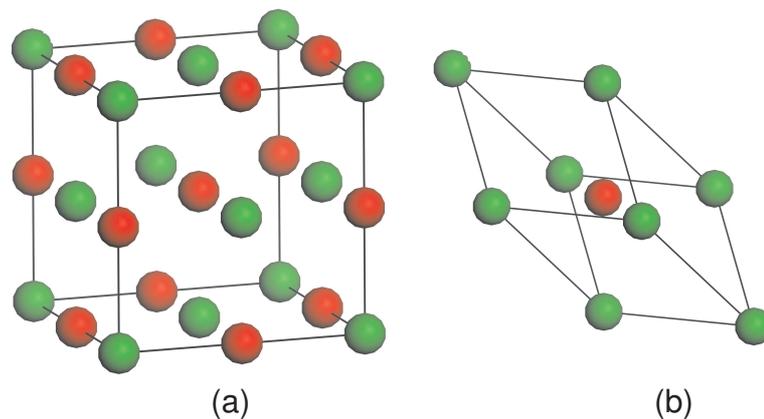


Figura 38: Estrutura cristalina cúbica de um cristal de CaO (a) célula unitária, (b) célula primitiva. Os átomos de cálcio (verdes) , e os átomos de oxigênio (vermelhas).

### 5.3 Resultados das Propriedades Eletrônicas e Ópticas

Como já sabemos, os métodos semi-empíricos e de primeiros princípios geram valores diferentes para o *gap* de energia do CaO [95, 99, 100, 101, 102, 103]. Além disso, nem do ponto de vista teórico nem experimental há consenso entre a natureza do *gap* de energia, se ele é direto ou indireto. Cálculos da estrutura de banda eletrônica para as aproximações LDA e GGA, além dos resultados para a densidade de estados total, são mostrados na Figura 39 com os seguintes pontos de alta simetria:  $L = (0, 5; 0, 5; 0, 5)$ ,  $\Gamma = (0, 0; 0, 0; 0, 0)$ ,  $X = (0, 5; 0, 0; 0, 5)$ ,  $W = (0, 5; 0, 25; 0, 75)$  e  $K = (0, 375; 0, 375; 0, 75)$ , onde apresentamos um *gap* de banda de energia indireto  $\Gamma - X$  (de menor valor) e um *gap* direto no ponto  $\Gamma$ , Figura 40. As bandas de valência são anisotrópicas (Figura 41) enquanto as bandas de condução são praticamente simétricas, Figura 42. O valor obtido para o *gap* de energia  $E_g$  utilizando a aproximação LDA está em boa aproximação com os obtidos em outros trabalhos baseados em cálculos de primeiros princípios [97, 109]. No entanto, é um valor bem abaixo do experimental 7,1 eV o que está de acordo com o esperado para a aproximação LDA, tendo em vista que tal método sempre estima *gaps*

Absorção	LDA	6,06; 6,93; 8,99; 10,35; 15,94; 19,33; 27,48
	GGA	6,58; 8,60; 9,83; 15,28; 18,57; 27,70
Reflectividade	LDA	4,33; 5,83; 8,89; 10,61; 12,15; 15,91; 19,27; 30,61; 31,70
	GGA	5,29; 6,42; 8,51; 10,10; 11,40; 15,25; 18,60; 30,35; 31,45
	Exp.	6,80; 10,0; 11,40; 12,10; 16,90

Tabela 4: Energias para os maiores picos no espectro de absorção e de reflectividade do CaO calculados com as aproximações LDA e GGA, além dos valores experimentais [109].

significativamente menores que os valores experimentais. Os resultados obtidos com a aproximação GGA também apresentam valores subestimados para o *band gap* devido à forte polarização da densidade de carga [109]. Com base nesses resultados torna-se claro a necessidade de realizarmos novos cálculos considerando outros tipos de funcionais para o cálculo das propriedades eletrônicas do CaO.

Quando comparamos os resultados obtidos com as duas diferentes aproximações é notório a presença de algumas diferenças significativas. O *band gap* indireto  $\Gamma - X$  (o direto  $\Gamma - \Gamma$ ) obtido no cálculo LDA é menor (maior) que o obtido no GGA. Mais precisamente, o valor obtido com o cálculo GGA é  $E_{g(\Gamma-X)}=3.67$  eV ( $E_{g(\Gamma-\Gamma)}=4.79$  eV) enquanto o valor obtido com o cálculo LDA é  $E_{g(\Gamma-X)}=3.44$  eV ( $E_{g(\Gamma-\Gamma)}=5.07$  eV). Dando ênfase a característica presente na aproximação LDA de apresentar resultados com valores subestimados.

Como análise da densidade de estados, o *band gap* que separa as bandas de valência e condução estão relacionados com os estados ocupados do oxigênio  $2p$  e do cálcio  $3d$ , respectivamente, como é mostrado na Figura 43.

Experimentalmente, os valores do *gap* de energia são estimados por espectro óptico (absorção ou reflexão). Na Tabela 4 apresentamos dados frequentemente usados para estimar o valor do *band gap* do CaO, tido como sendo a energia do pico de absorção ou reflexão com menor energia mais a energia de ligação do exciton. Os termos de troca LDA e GGA subestimam a posição dos picos, no entanto, o termo de troca GGA nos fornece um melhor resultado em comparação com os dados experimentais. O espectro de absorção e reflectividade do CaO são mostrador na Figura 45.

Resultados das parte real e imaginária da função dielétrica são descritos na Figura 46. Existem três regiões distintas neste espectro: (I) de 0 a 6 eV, (II) de 6 a 28 eV e a (III) para energias maiores que 28 eV. Na região (I), observamos que a parte imaginária não apresenta diferença entre os valores obtidos com os métodos LDA e GGA, enquanto

a parte real obtida com LDA é ligeiramente maior que a obtida com GGA. Na região (II) a posição dos picos das partes real e imaginária calculadas com o GGA são deslocadas -0.6 eV com relação aos mesmos picos encontrados nos resultados LDA. Os resultados da parte imaginária da função dielétrica são bem aproximados dos valores medidos numa escala de energia 6.6 - 7.2 eV medidos por Whited e Walker [110] para um único cristal de CaO a temperatura ambiente.

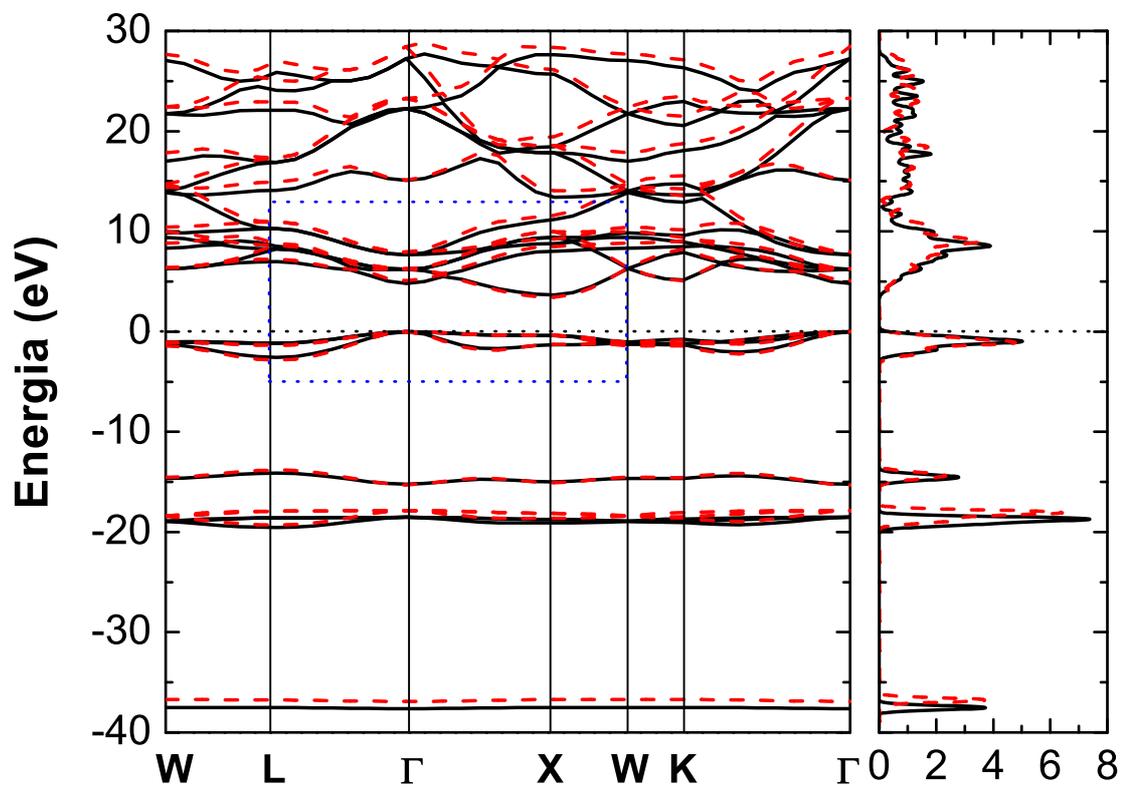


Figura 39: Estrutura de bandas e a densidade de estados total (lado direito do gráfico) do CaO calculadas através das aproximações LDA (linhas tracejadas em vermelho) e GGA (linhas sólidas em preto). A região limitada pelas linhas pontilhadas em azul, foi enfatizada na Figura 40.

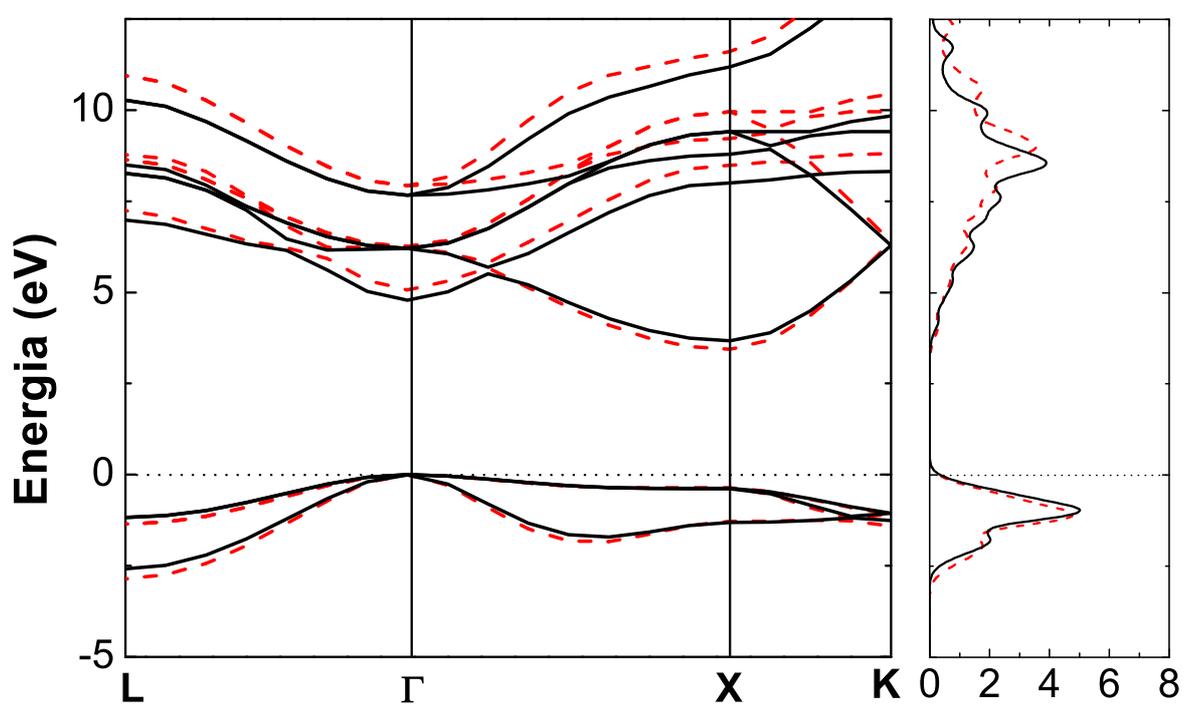


Figura 40: *Gap* de energia da estrutura de bandas do CaO calculada através das aproximações LDA e GGA. O lado direito da figura representa a densidade de estados total na região do *gap*.

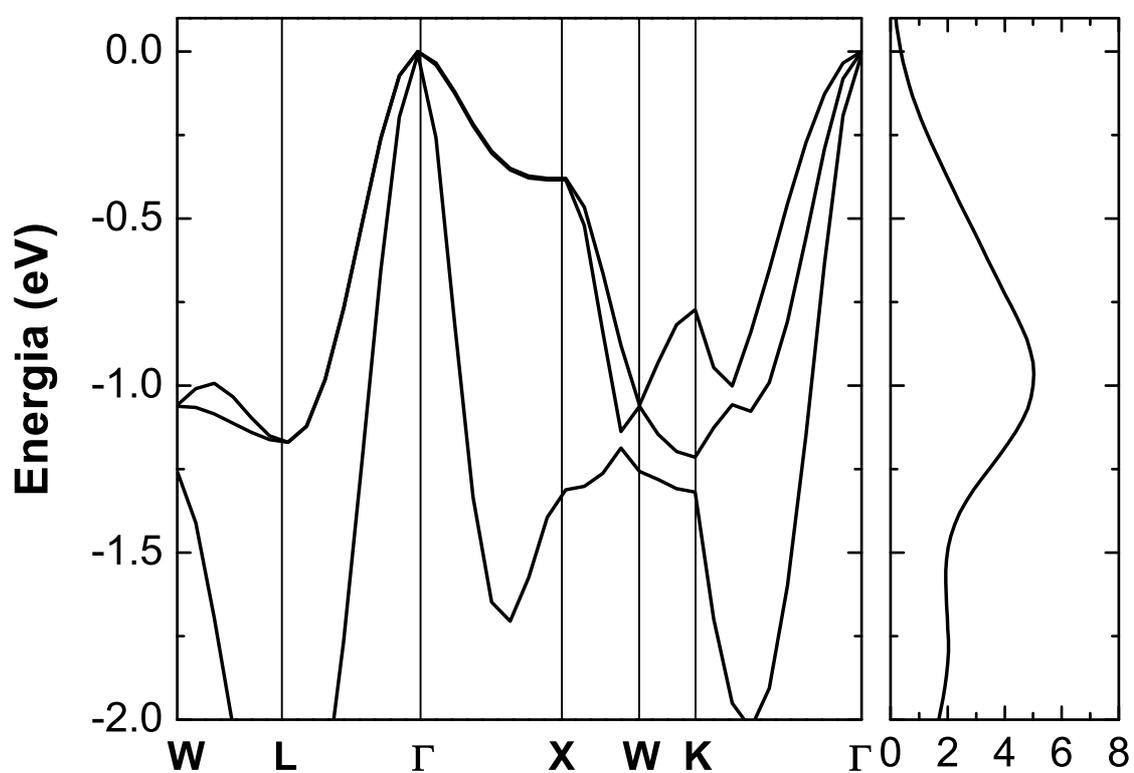


Figura 41: *Zoom* na banda de valência do CaO entre -2,0 e 0,0 eV, calculada através da aproximação GGA. O lado direito da figura representa a densidade de estados total na região da banda de valência.

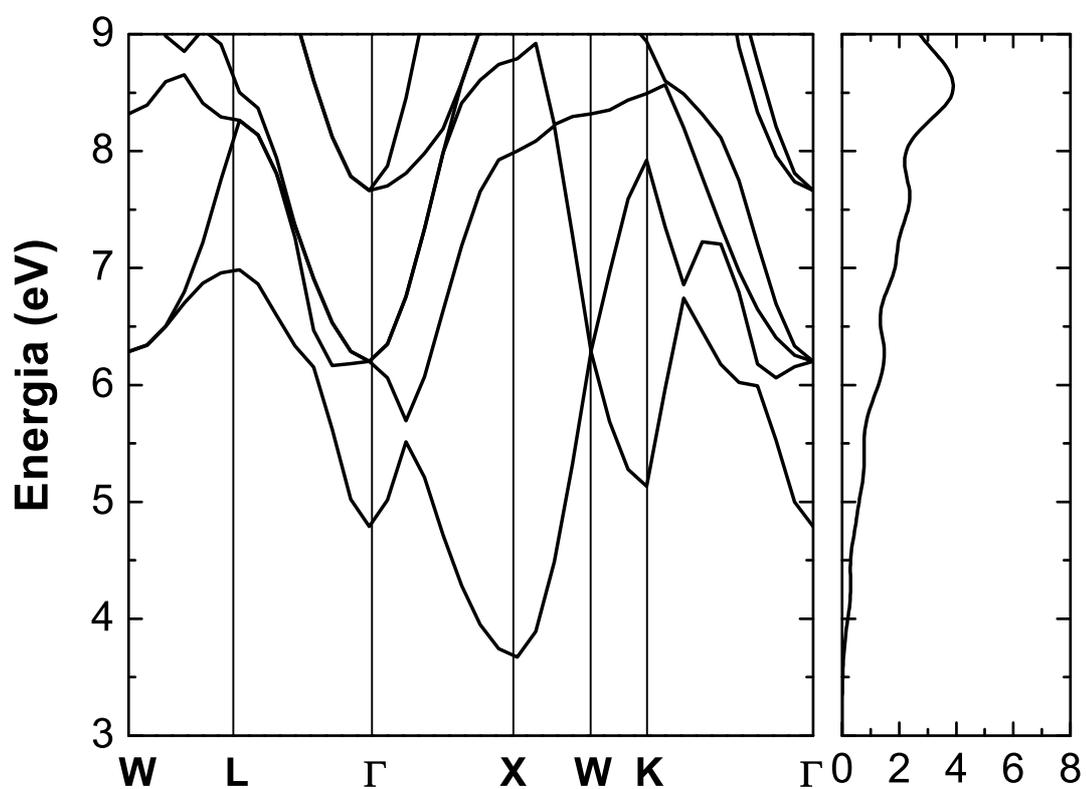


Figura 42: *Zoom* na banda de condução do CaO entre 3,0 e 9,0 eV, calculada através da aproximação GGA. O lado direito da figura representa a densidade de estados total na região da banda de condução.

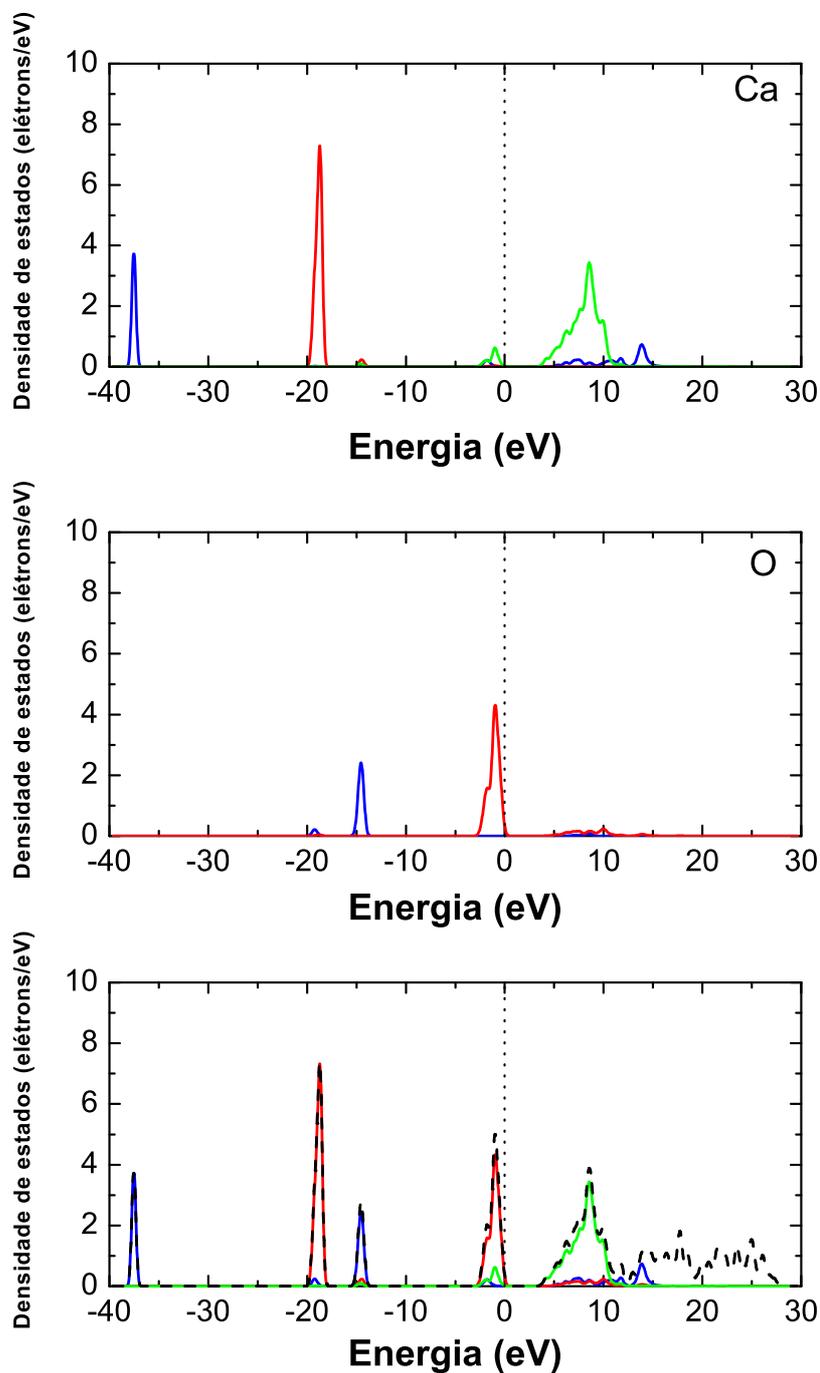


Figura 43: Densidade de estados parcial para o cálculo do CaO na aproximação GGA para os orbitais  $s$  (linhas azuis),  $p$  (linhas vermelhas) e  $d$  (linhas verdes) separadamente. O gráfico inferior nos mostra a densidade completa para todos os orbitais, além da densidade de estados total (linha preta tracejada).

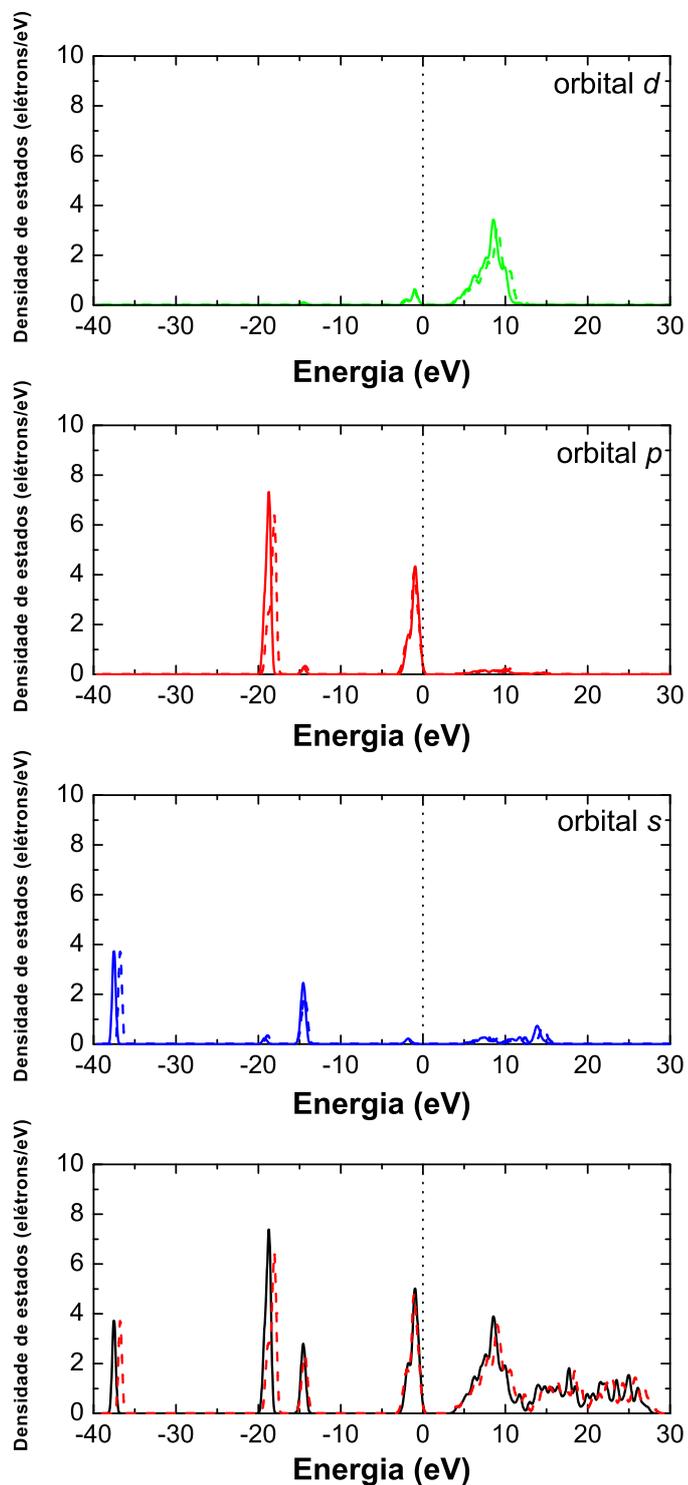


Figura 44: Comparação entre os resultados obtidos para a densidade de estados parcial do CaO utilizando ambas as aproximações em cada orbital. O gráfico inferior nos mostra a densidade completa total para os dois métodos LDA (linha vermelha tracejada) e GGA (linha preta sólida).

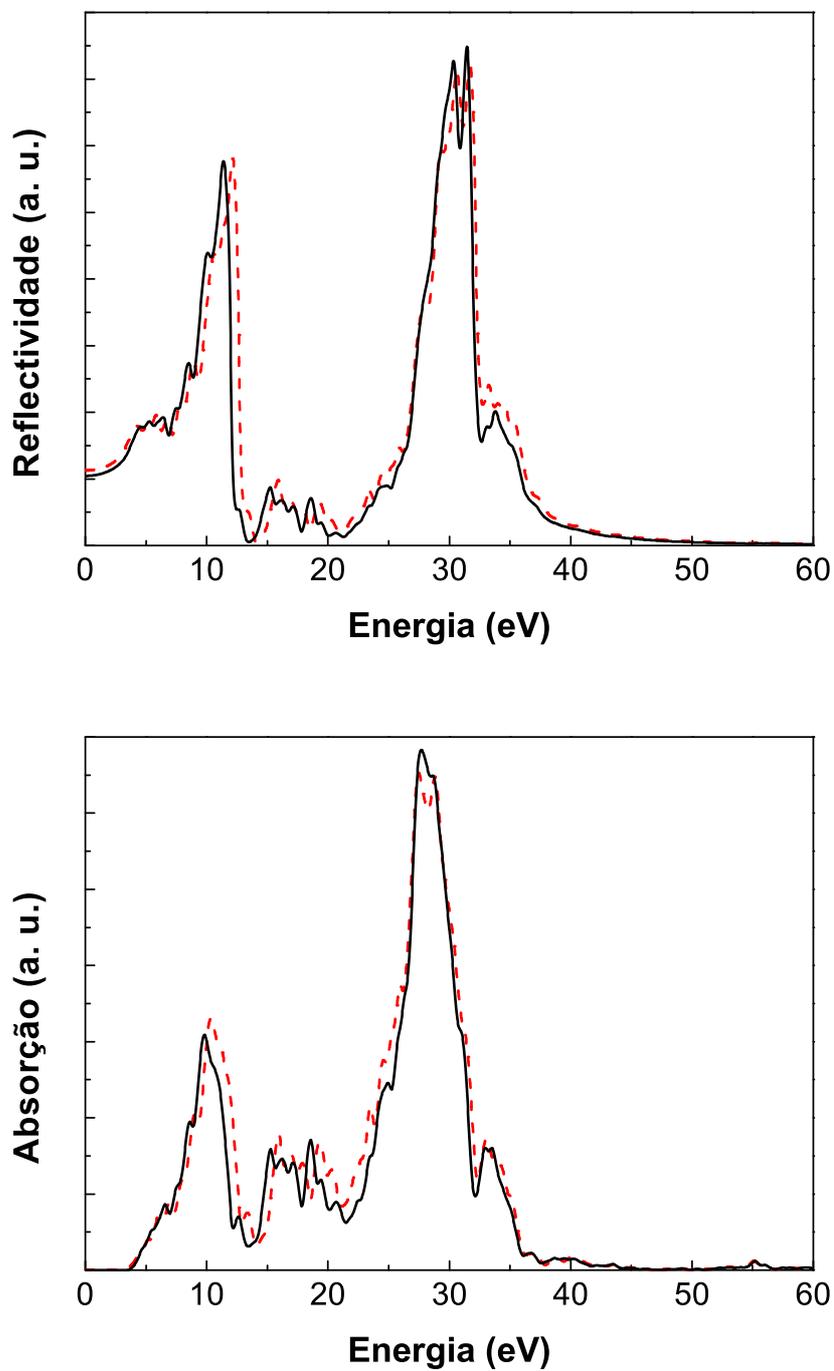


Figura 45: Espectro de Absorção e Reflectividade do CaO nas aproximações LDA (linhas tracejada vermelha) e GGA (linha sólida preta).

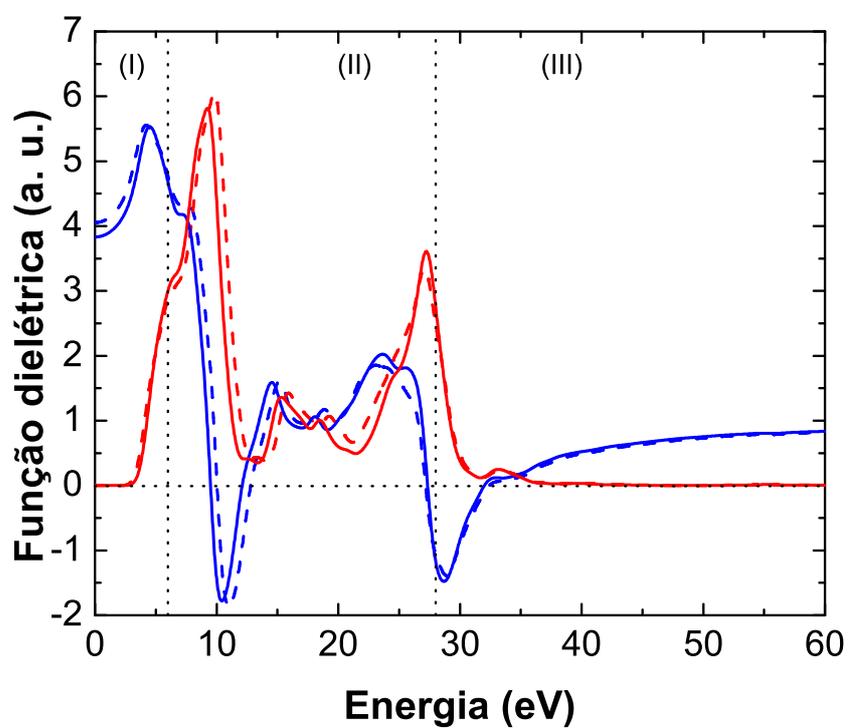


Figura 46: Função dielétrica, parte real (linha em azul) e imaginária (linha em vermelho), do CaO. Os resultados foram obtidos usando as aproximações LDA (linhas tracejadas) e GGA (linhas sólidas).

---

## 6 Propriedades Estruturais e Optoeletrônicas dos Polimorfos do $\text{CaCO}_3$

---

O carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) é um material que mantém seu grupo mineral original mesmo estando amplamente envolvido em quaisquer processos biológicos, físicos ou químicos. A razão disto é a independência dos íons Ca e  $\text{CO}_3$ , além da dependência dos íons carbonato com o valor do pH, o aumento no pH leva a cristalização dos carbonatos. Puro, o  $\text{CaCO}_3$  pode ser encontrado em três fases distintas: calcita, aragonita e vaterita, cujas densidades em condições ambientes são respectivamente: 2,71, 2,93 e 2,65 g/cm<sup>3</sup> [111]. A calcita é o polimorfo mineral mais abundante na superfície da Terra e teoricamente considerado o único estável a pressão atmosférica e temperaturas de 0-90°C, apresentando grande sensibilidade no diagrama de fases com relação a variações de pressão. A temperatura ambiente, com o aumento da pressão para 1,45 GPa, a calcita I (estrutura romboédrica) sofre uma transição de fase de primeira ordem para a estrutura monoclinica, calcita II, apresentando uma pequena descontinuidade no volume [112], consequentemente, uma menor densidade, 2,77 g/cm<sup>3</sup> [113], por este fato, quando comparada a aragonita, é considerada a fase meta-estável do  $\text{CaCO}_3$  para altas pressões. Uma outra transição de fase da calcita I para a calcita III ocorre numa pressão de 2,2 GPa [113]. A calcita III possui a mesma estrutura da calcita I mas com algumas modificações. A estrutura é monoclinica com grupo espacial  $C2$  e parâmetros de rede a 4,1 GPa dados por:  $a = 8,746 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,685 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,275 \text{ \AA}$  e ângulo  $\beta = 94,4^\circ$  [114]. No entanto, submetido a uma pressão de 2,2 GPa, o cristal de calcita se reduz a pó, e isso faz com que a estrutura cristalina e muitas das propriedades físicas da calcita III ainda sejam desconhecidas. A aragonita, considerado o polimorfo de altas pressões, é o segundo mais estável, formado predominantemente em organismos vivos [115] e geralmente encontrado em seres marinhos invertebrados, pode ser reconstituído, no caso biogênico, na trans-

formação aragonita-calcita ocorrida a 300-400°C de temperatura [32]. No caso de cristais naturais, a transformação ocorre numa variação de temperatura 660-751°C [116]. A vaterita é considerada a menos estável das fases do CaCO<sub>3</sub> e, por ser raramente encontrada *in natura*, não apresenta importância significativa na natureza. No que diz respeito ao crescimento de cristais de CaCO<sub>3</sub>, podemos obter um cristal de calcita num processo com temperatura ambiente, já o cristal de aragonita necessita de temperaturas maiores que 50°C e a vaterita, por ser a polimorfo mais instável, é raramente observado [117, 118, 119].

Guiadas pelo desenvolvimento tecnológico dos últimos anos, técnicas computacionais cada vez mais abrangentes e precisas foram desenvolvidas e aplicadas a ciência de cristais com o objetivo de facilitar a descrição das propriedades de superfície e de volume, a nível atômico, dos diversos tipos de materiais, incluindo os minerais como o CaCO<sub>3</sub> cujas propriedades calculadas teoricamente usando o formalismo da mecânica quântica, ainda são escassas. Usando ferramentas de primeiros princípios, que nos possibilitam analisar, em escalas nanométricas, propriedades estruturais eletrônicas e ópticas relacionadas aos três tipos de polimorfos do CaCO<sub>3</sub>, o objetivo deste capítulo é apresentar resultados obtidos através de cálculos *ab initio* de propriedades como: parâmetros estruturais, estrutura de bandas de energia, densidade de estados, massa efetiva dos portadores (elétron e buraco), bem como as propriedades ópticas do cristal (absorção, função dielétrica, condutividade, reflectividade, índice de refração, entre outras). Além de um histórico comparativo entre dois diferentes funcionais, LDA e GGA, principalmente enfatizado no estudo das propriedades estruturais dos três polimorfos.

## 6.1 Estrutura Cristalina do CaCO<sub>3</sub>

Do ponto de vista estrutural, os três polimorfos possuem grandes diferenças quando comparados entre si. A calcita I (fase estável a temperatura e pressão ambientes) apresenta uma estrutura de célula unitária romboédrica, pertencente ao grupo espacial  $R\bar{3}c$ , e é descrita segundo os parâmetros de rede;  $a = 4,99 \text{ \AA}$  e  $c = 17,061 \text{ \AA}$ [114]. A estrutura possui átomos de Ca<sup>2+</sup> posicionados na origem e nas posições  $c/6$ , ao longo de eixo de cristalografia  $c$  e, os planos formados pelos grupos CO<sub>3</sub> são orientados perpendiculares ao eixo  $c$ , que coincide com o eixo óptico do cristal, como mostra a Figura 47(a). Sua célula primitiva é uma estrutura hexagonal com os parâmetros de rede  $a = b = c = 6,37 \text{ \AA}$  e ângulos  $\alpha = \beta = \gamma = 46,08$ , Figura 47(b). No cristal de calcita as direções paralela e normal ao eixo óptico apresentam praticamente o mesmo índice de refração [120], possibilitando a formação de imagens duplas. Esta característica faz da calcita

um importante material de aplicação em dispositivos ópticos. Na célula primitiva, Figura 47(b), os grupos carbonatos são orientados em pontos ao longo da normal a direção  $[1\ 1\ 1]$  da célula primitiva. A calcita II, como já foi dito, possui uma estrutura monoclinica com grupo espacial  $P2_1/c$ . Dentre os modelos propostos na literatura para classificar a calcita III destacamos a estrutura monoclinica descrita por Merrill *et al* [113] com densidade de  $2,95\text{ g/cm}^3$ , a  $300\text{ K}$  e pressão de  $2\text{ GPa}$ , menor que a densidade da aragonita submetida a esta mesma pressão ( $3,01\text{ g/cm}^3$ ), classificando a calcita III como uma fase meta-estável com respeito a aragonita para altas pressões. Já a estrutura ortorrômbica proposta por Suito *et al* [121] apresenta uma densidade  $3,28\text{ g/cm}^3$ , maior que a densidade da aragonita, sugerindo assim a calcita III como sua substituta no que diz respeito a estabilidade para altas pressões [121].

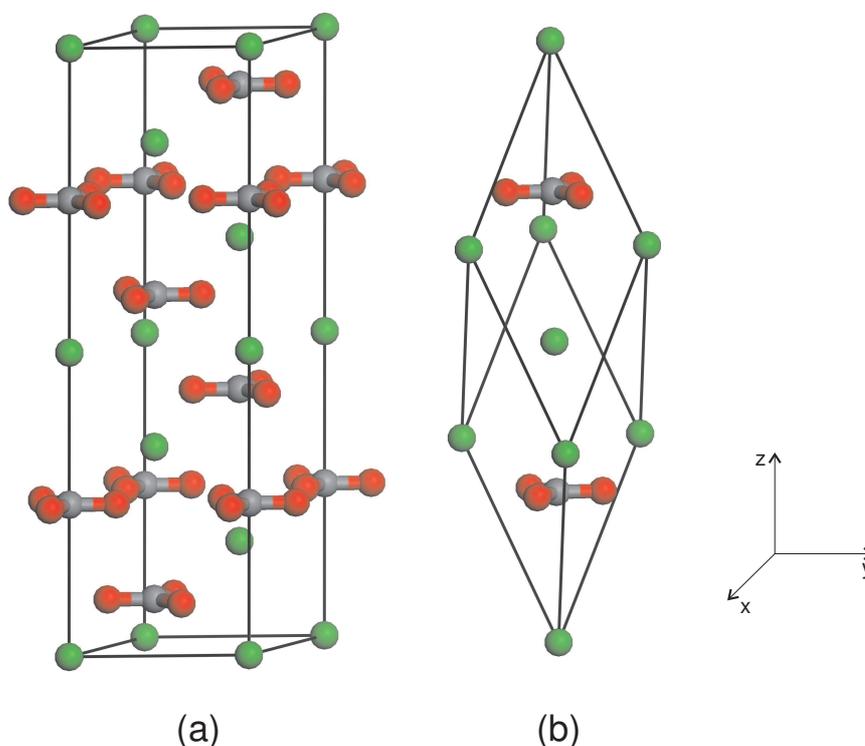


Figura 47: Célula unitária hexagonal da calcita (a), e a célula primitiva romboédrica/trigonal (b). As bolinhas verdes, vermelhas e cinzas representam os átomos de cálcio, oxigênio e carbono, respectivamente. O eixo de cristalografia  $c$  coincide com o eixo cartesiano  $z$ .

A estrutura da aragonita foi determinada há 82 anos por Bragg [122] e estudos realizados desde então descrevem uma estrutura de célula unitária ortorrômbica com quatro moléculas (20 átomos), quatro íons  $\text{Ca}^{2+}$  por célula unitária, grupo espacial  $Pmcn$  ( $D_{2h}^{16}$ ) e parâmetros de rede:  $a = 7,969\text{ \AA}$ ,  $b = 5,743\text{ \AA}$  e  $c = 4,962\text{ \AA}$  [123, 32]. Como no caso da calcita, os íons  $\text{CO}_3^{2-}$  são alinhados paralelos ao plano  $ab$ , Figura 48.

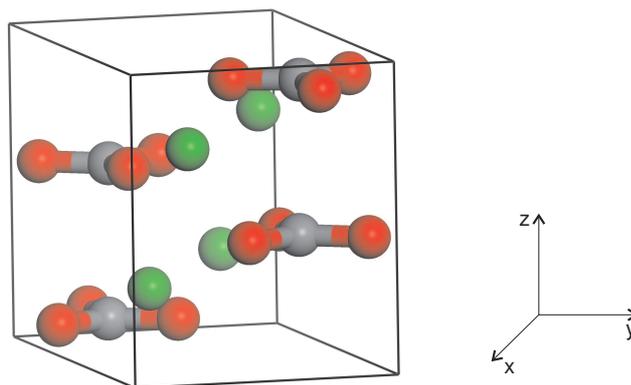


Figura 48: Célula unitária ortorrômbica da aragonita. As bolinhas verdes, vermelhas e cinzas representam os átomos de cálcio, oxigênio e carbono, respectivamente. O eixo de cristalografia  $c$  coincide com o eixo cartesiano  $z$ .

No caso da vaterita, podemos encontrar diversas formas para a estrutura da célula unitária na literatura. Dentre elas, destacamos duas igualmente aceitáveis, a primeira, proposta por Wyckoff em 1964 [124], descreve uma estrutura ortorrômbica com grupo espacial  $Pbnm$ , parâmetros de rede:  $a = 4,130 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,150 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,480 \text{ \AA}$ , e as seguintes posições atômicas: Ca com  $x = y = z = 0,0$ ; C com  $x = 0,67$ ,  $y = 1/4$ ,  $z = 0,157$ ; O(1) com  $x = 0,67$ ,  $y = 1/4$ ,  $z = 0,471$ ; e O(2) com  $x = 0,67$ ,  $y = 0,118$ ,  $z = 0,0$ . Diferente da estrutura descrita para a calcita e aragonita, os planos formado pelo grupo  $\text{CO}_3$  no polimorfo vaterita são paralelos ao eixo  $c$ , Figura 49(a). Esta variação na orientação dos íons carbonatos pode gerar diferenças significativas na densidade de elétrons do material. A segunda estrutura cristalina da vaterita que desejamos destacar é a proposta por Meyer em 1969 [118], que prevê uma forma de célula unitária hexagonal, grupo espacial  $P6_3/mmc$ , parâmetros de rede:  $a = 7,148 \text{ \AA}$ ,  $c = 16,949 \text{ \AA}$ , e posições atômicas: Ca com  $x = y = z = 0,0$ ; C com  $x = 0,3134$ ,  $y = 0,3806$ ,  $z = 1/8$ ; O(1) com  $x = 0,2911$ ,  $y = 0,5255$ ,  $z = 1/8$ ; e O(2) com  $x = 0,3245$ ,  $y = 0,3081$ ,  $z = 0,0548$ , Figura 49(b). Com relação ao grupo  $\text{CO}_3$ , Meyer admitiu uma ocupação de apenas  $1/6$ . Quando comparadas as duas estruturas cristalinas propostas para a vaterita percebemos facilmente a simplicidade da estrutura descrita por Wyckoff e, em consequência disto, será ela a estrutura adotada em todos os nossos cálculos.

A estrutura cristalina e as propriedades de simetria da calcita e aragonita foram assunto de vários trabalhos teóricos e experimentais nos últimos anos, e isso fez com que ambos os polimorfos sejam bem conhecidos e documentados principalmente no ponto de vista cristalográfico e em medidas de espectroscopia. No caso da vaterita, ainda não existe um trabalho conclusivo com relação a forma deste polimorfo onde, trabalhos como

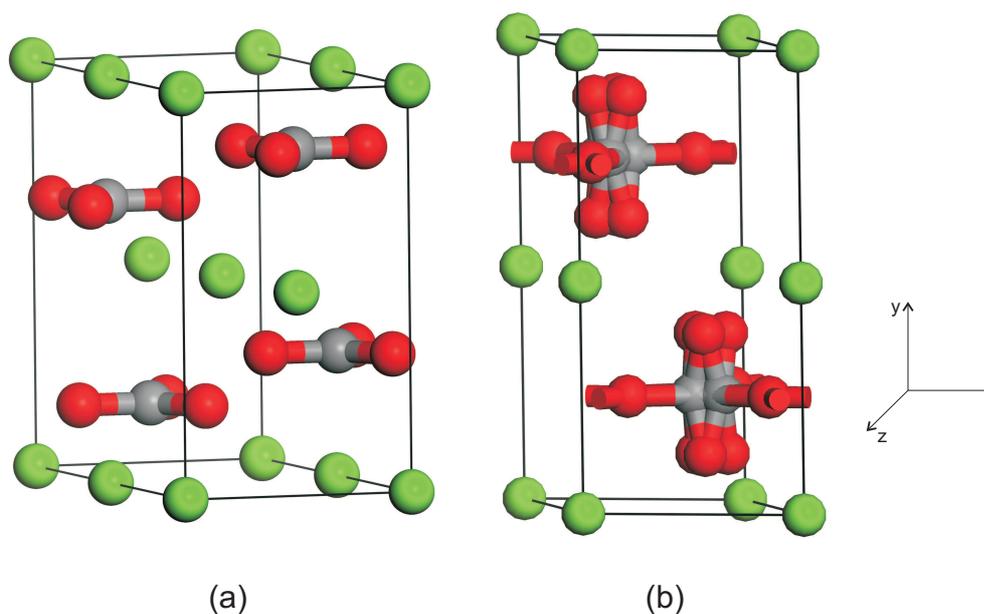


Figura 49: Célula unitária ortorrômbica da vaterita proposta por Wyckoff [124] (a), e a célula unitária hexagonal proposta por Meyer [118] (b).

os de Behrens *et al* [125], e Anderson [126], utilizando medidas de espectroscopia Raman obtiveram como resultado uma mistura de formas diferentes da vaterita.

## 6.2 Otimização da Geometria

Os cálculos para otimização de geometria dos três polimorfos do  $\text{CaCO}_3$  foram realizados através de métodos *ab initio* utilizando o *software* CASTEP (*Cambridge Sequential Total Energy Package*), desenvolvido pelo Grupo de Matéria Condensada da Universidade de Cambridge. Além da otimização e de resultados sobre as propriedades estruturais de cristais e moléculas, este *software* nos dá a possibilidade de cálculos diversos sobre estruturas de bandas, densidades de estados, densidades de carga, funções de onda e propriedades ópticas. Baseado na teoria do funcional da densidade (DFT), no método de ondas planas e de pseudopotenciais, através dos pseudopotenciais ultramacios tipo *ultrasoft* (seção 4.3), realizamos neste trabalho dois diferentes cálculos para otimização de geometria. O primeiro utilizando a aproximação de densidade local (LDA) com o termo de troca Perdew-Zunger [29] e parametrização Ceperley-Alder [83] e, o segundo empregamos a aproximação do gradiente generalizado (GGA) com os termos de troca de correlação Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [30]. Neste primeiro momento, os cálculos de otimização nos deram a possibilidade de uma análise detalhada sobre a conformação da estrutura cristalina dos três polimorfos, além de parâmetros de rede, ligações entre

os átomos e um estudo comparativo entre os dois funcionais utilizados, tendo como base dados experimentais. A tolerância na convergência do cálculo foi caracterizada por uma energia total por átomo de  $5 \times 10^{-6}$  eV/átomo, junto com limite para a força iônica de 0.01 eV/Å e componentes para o *stress* e deslocamento iônico de 0.02 GPa e  $5 \times 10^{-4}$  Å.

### 6.2.1 Calcita

As duas otimizações, LDA e GGA, realizadas neste trabalho para a otimização da estrutura do cristal de calcita levaram em consideração uma energia de corte de 500 eV e uma amostragem de Monkhorst-Pack [86, 87] (6 6 6) da zona de Brillouin. Os cálculos foram realizados a partir da estrutura da célula primitiva da calcita [Figura 47(b)] e ambas as aproximações levaram 6 iterações para convergirem, como mostram as Figuras 50 e 52, o que mostra a simplicidade da estrutura cristalina da calcita. Nas Figuras 51 e 53 apresentamos ainda dados como variação na energia, deslocamento atômico máximo, força máxima e tensão máxima, que caracterizam as tolerâncias usadas para os parâmetros de controle de convergência.

A energia por célula primitiva da calcita na aproximação LDA foi -4943,36 eV e na PBE -4959,23 eV, menor que o valor para LDA (provavelmente devido o menor número de ondas planas). Os resultados para os parâmetros de rede, volume da célula unitária e distância entre os átomos estão especificados na Tabela 5, bem como seus valores experimentais [127] e teóricos obtidos através de cálculos usando um outro funcional, B3LYP, realizados por Valenzano *et al.* [27].

	LDA	PBE	B3LYP	Exp.
$a$ (Å)	4,957	5,033	5,037	4,991
$c$ (Å)	16,416	17,172	17,330	17,062
$V$ (Å <sup>3</sup> )	349,4	376,7	380,8	368,1
$d_{C-O}$	1,287	1,289	1,287	1,284
$d_{Ca-O}$	2,311	2,380	2,390	2,359

Tabela 5: Parâmetros de rede da célula unitária da calcita depois da otimização. Os dados experimentais são de Leew [127] e ou valores teóricos com o funcional B3LYP são de Valenzano [27].

Nossos resultados apresentam boa aproximação como os dados experimentais mas, os valores para os parâmetros de rede  $a$ ,  $b$  ( $c$ ) na aproximação LDA são subestimados em 1% (4%) com relação aos valores experimentais devido os fortes efeitos de ligação. Por outro lado, os cálculos PBE nos mostram valores maiores que os experimentais para os

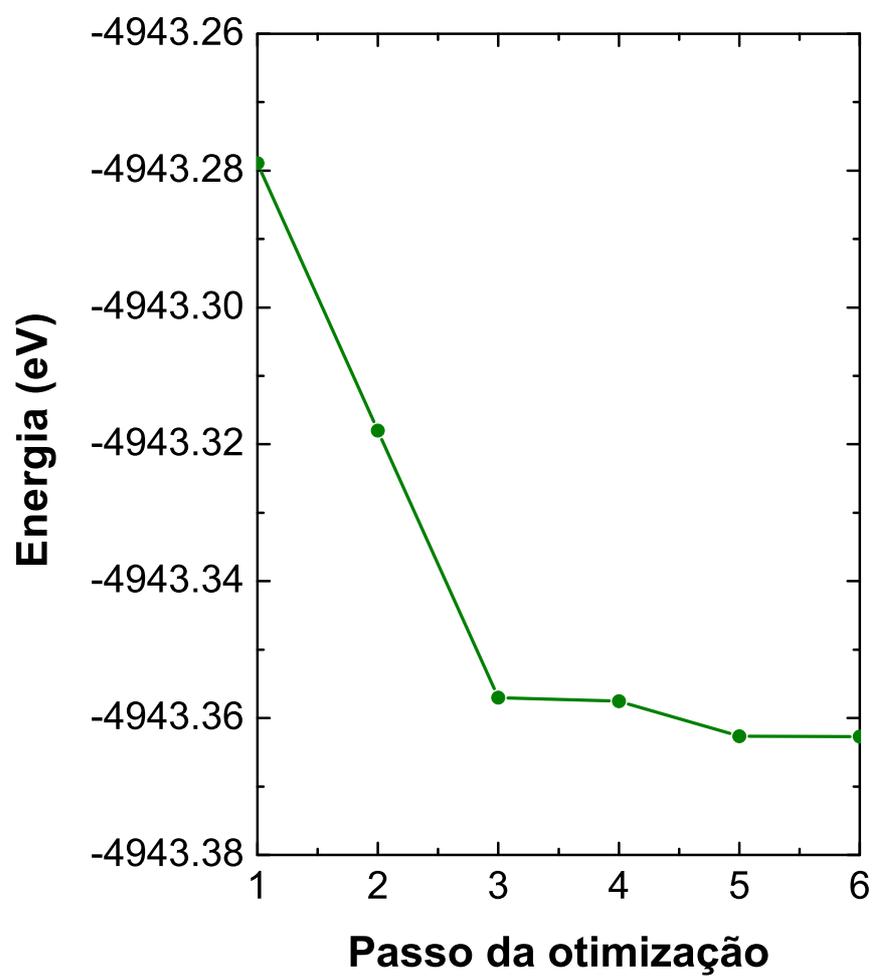


Figura 50: Convergência na energia para o cálculo LDA da calcita.

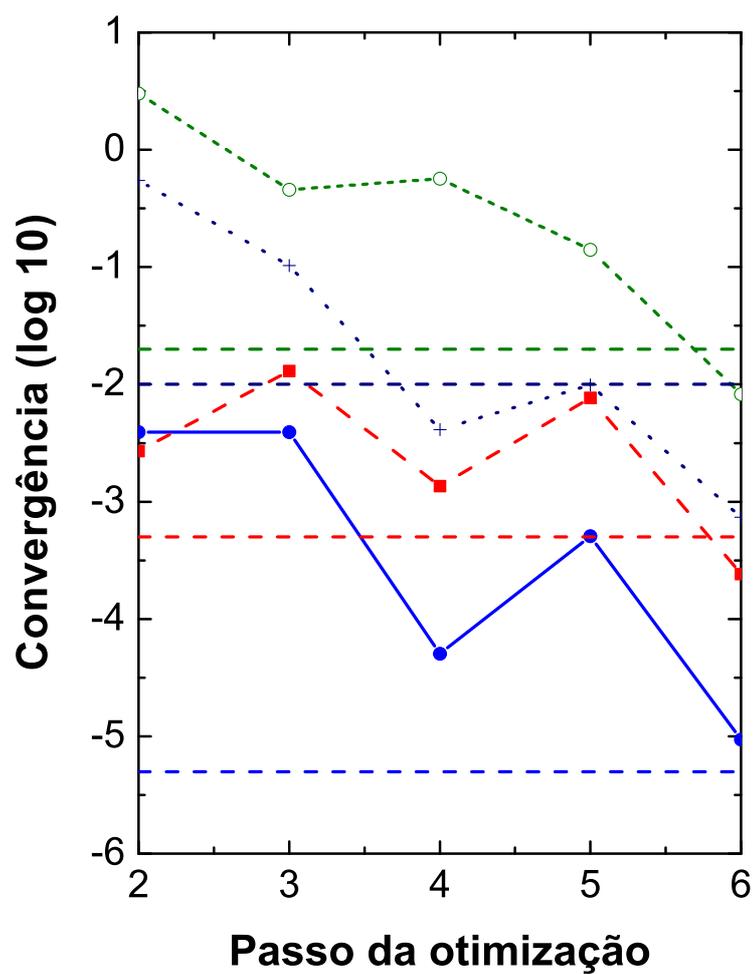


Figura 51: Convergências logarítmicas na variação da energia (eV/átomo, linhas em azul), deslocamento atômico máximo (Å, linhas em vermelho), força máxima (eV/Å, linhas em violeta) e tensão máxima (GPa, linhas em verde) para o cálculo LDA da calcita.

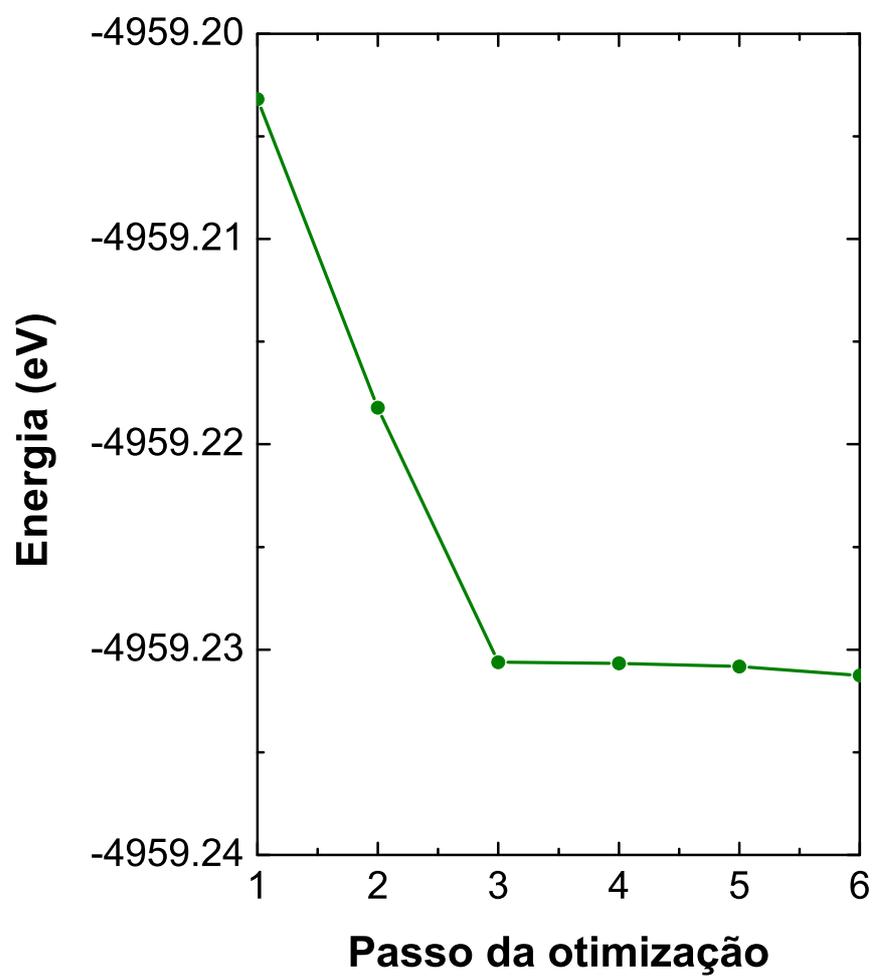


Figura 52: Convergência na energia para o cálculo PBE da calcita.

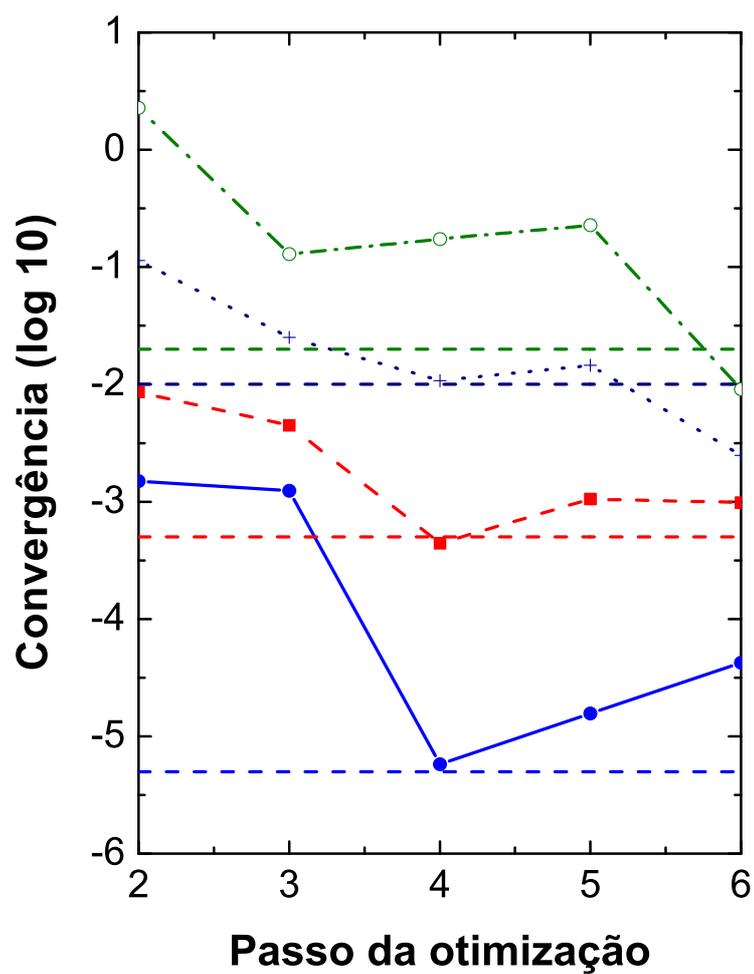


Figura 53: Convergências logarítmicas na variação da energia (eV/átomo, linhas em azul), deslocamento atômico máximo (Å, linhas em vermelho), força máxima (eV/Å, linhas em violeta) e tensão máxima (GPa, linhas em verde) para o cálculo PBE da calcita.

parâmetros de rede da calcita em um pouco mais de 1%. Em particular, o valor PBE para o parâmetro  $c$  parece ser importante para uma melhor estimativa do *gap* da banda de energia como será mostrado na próxima seção. Nossos resultados com PBE se mostram melhores que os resultados com o funcional B3LYP [27] quando ambos são comparados com os dados experimentais. O comprimento de ligação entre os átomos carbono-oxigênio e cálcio-oxigênio também são mostrados na Tabela 5. A coordenada fracionária  $u$  do átomo de oxigênio tomado como base para o cálculo das ligações como os átomos de cálcio e carbono mais próximos é 0,2596 (para a aproximação LDA), 0,2562 (GGA) e 0,2573 (experimental). Aqui também podemos observar que o PBE resulta em valores bem mais próximos dos experimentais quando comparados com o LDA e B3LYP.

### 6.2.2 Aragonita

A aragonita, por possuir uma estrutura cristalina mais complexa do que a calcita, não pode ser calculada utilizando os mesmo valores para a energia de corte e o *grid* na zona de Brillouin. Para diminuirmos o custo computacional (preocupação relacionada ao tempo para o processamento e a configuração da máquina utilizada), foi necessário uma diminuição na energia de corte de 500 eV para 380 eV e um conjunto de pontos (3 4 6). O valor reduzido para a energia de corte leva a um erro maior para menos nos resultados calculados, no entanto, se faz necessário e pode ser considerado na análise final dos resultados.

Foram necessárias 26 iterações para a otimização da estrutura do cristal de aragonita utilizando a aproximação LDA, como mostram as Figuras 54 e 55. Para o cálculo com o funcional PBE foram necessárias 21 iterações, Figuras 56 e 57 ( $\sim 4$  vezes mais iterações que as realizadas para os cálculos da calcita). Os resultados mostram uma energia por célula unitária com valores de -9886,45 eV e -9917,60 eV para LDA e PBE, respectivamente. Tendo como resultados para os parâmetros de rede:  $a = 7,850 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,523 \text{ \AA}$  e  $c = 4,893 \text{ \AA}$  com volume de  $212,141 \text{ \AA}^3$  para LDA e  $a = 8,032 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,790 \text{ \AA}$  e  $c = 5,015 \text{ \AA}$  com volume de  $233,216 \text{ \AA}^3$  para PBE, considerados bons resultados quando comparados com os valores experimentais [32]. A característica de apresentar valores menores (LDA), e maiores (PBE), que os dados experimentais foi mantida nestes cálculos.

Outro ponto em que podemos avaliar a diferença entre valores teóricos e experimentais é com relação as distâncias entre os átomos. O átomo de cálcio mais próximo de um carbono está a uma distância de  $2,933 \text{ \AA}$  para resultados PBE enquanto o valor experimental é  $2,892 \text{ \AA}$ , já os dois mais distantes estão a  $6,635 \text{ \AA}$  (teórico) e  $6,575 \text{ \AA}$  (experimental).

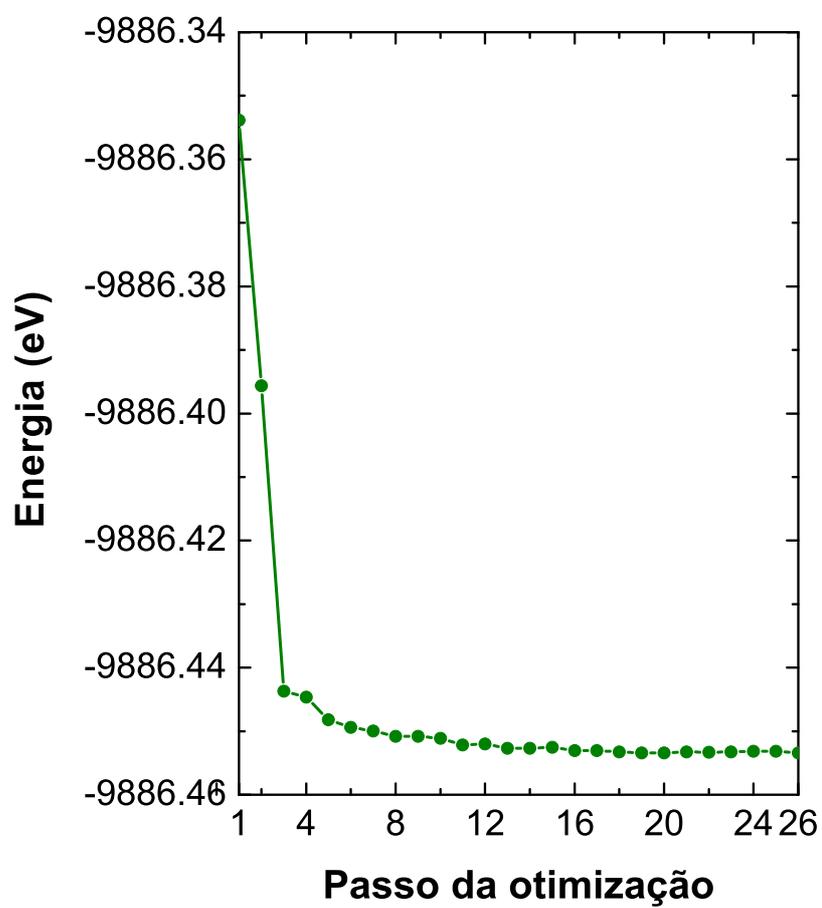


Figura 54: Convergência na energia para o cálculo LDA da aragonita.

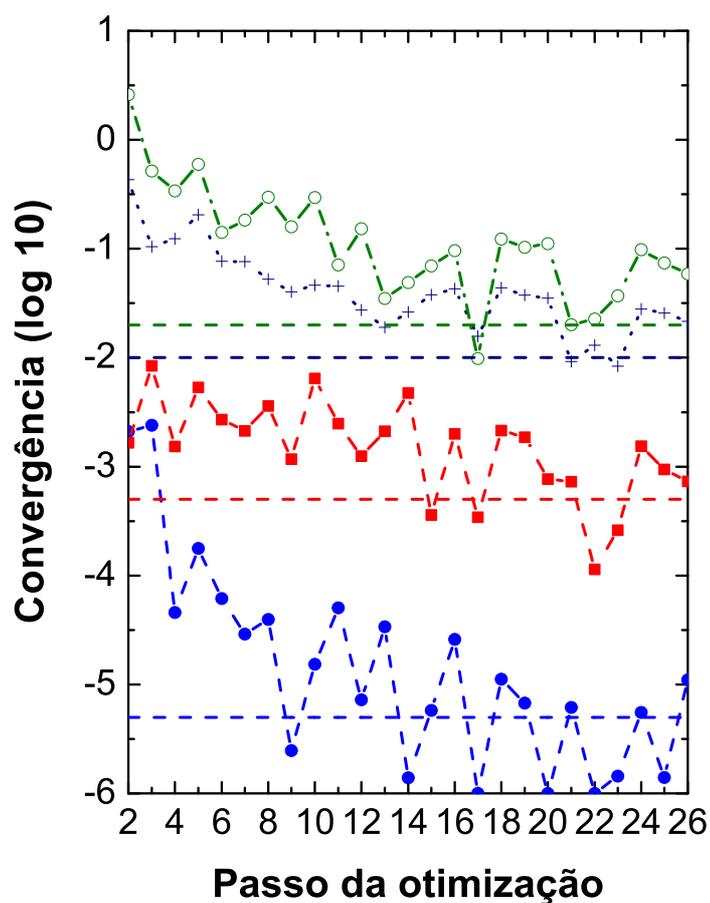


Figura 55: Convergências logarítmicas na variação da energia (eV/átomo, linhas em azul), deslocamento atômico máximo (Å, linhas em vermelho), força máxima (eV/Å, linhas em violeta) e tensão máxima (GPa, linhas em verde) para o cálculo LDA da aragonita.

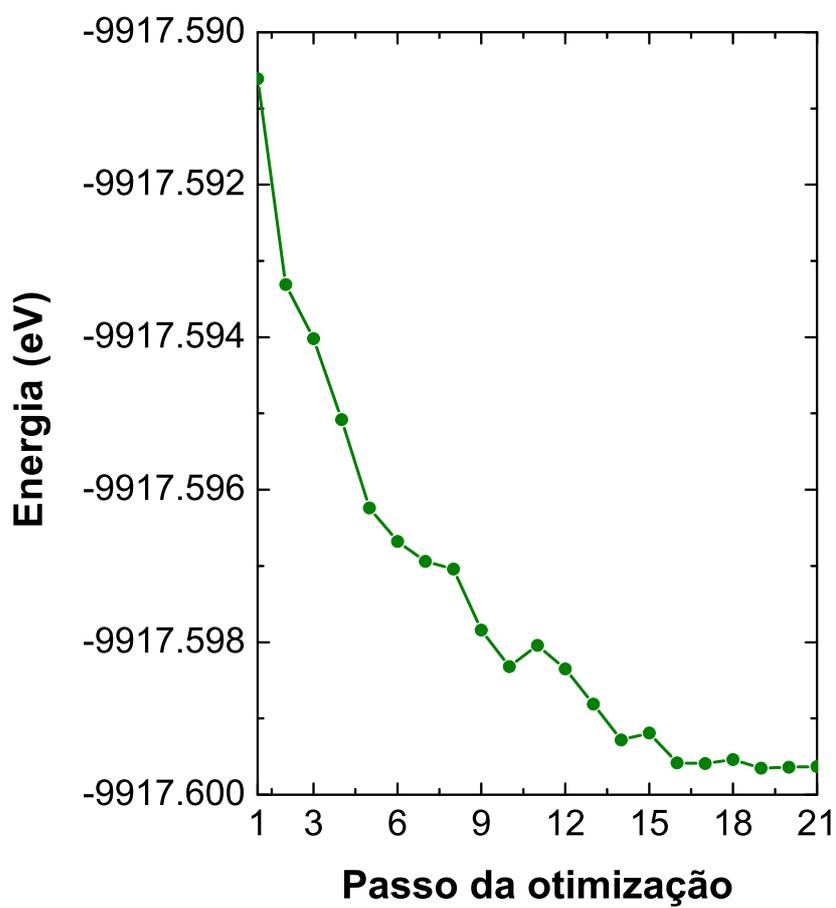


Figura 56: Convergência na energia para o cálculo PBE da aragonita.

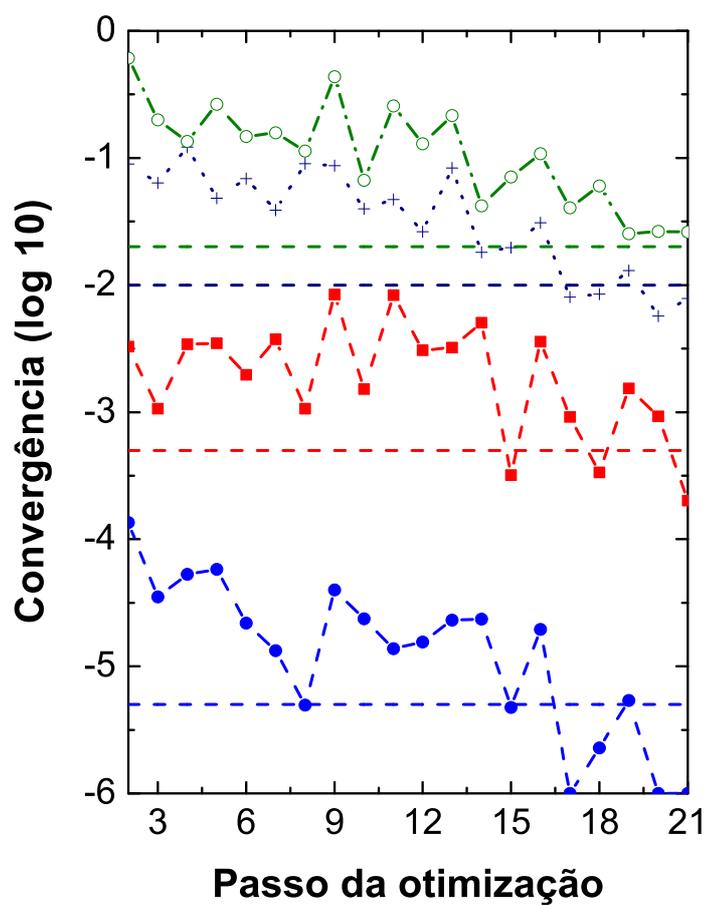


Figura 57: Convergências logarítmicas na variação da energia (eV/átomo, linhas em azul), deslocamento atômico máximo (Å, linhas em vermelho), força máxima (eV/Å, linhas em violeta) e tensão máxima (GPa, linhas em verde) para o cálculo PBE da aragonita.

Com relação as ligações entre C-O temos os seguintes resultados teóricos, tendo como base o átomo de oxigênio que possui as coordenadas fracionárias 0,3192 (teórico) e 0,3209 (experimental):  $l(\text{C-O}) = 1,292 \text{ \AA}$  (teórico) e  $1,305 \text{ \AA}$  (experimental). O cálculo PBE, conseqüentemente, prediz uma maior distância entre os átomos de cálcio e os grupos  $\text{CO}_3$ , e um menor tamanho para o grupo  $\text{CO}_3$  quando comparado com medidas de raio-X [32]. Considerando o caráter iônico do cristal de aragonita, a maior distância entre  $\text{Ca-CO}_3$  é uma indicação que o funcional de troca e correlação usado aqui subestima a forte interação iônica.

### 6.2.3 Vaterita

Dentre as diferentes formas estruturais adotadas para a vaterita, incluindo as duas apresentadas no início deste capítulo, a escolhida para inicialização dos cálculos foi a forma ortorrômbica proposta por Wyckoff [124], Figura 49(a). A escolha foi feita com o objetivo de não levarmos em consideração a distribuição aleatória dos átomos de carbono e oxigênio sobre todo o potencial presente nas outras estruturas. O esquema de integração Monkhorst-Pack para a zona de Brillouin foi adotada com um *grid* (6 4 3), e a base de ondas planas com uma energia de corte de 500 eV para a otimização da geometria. A Tabela 6 apresenta as coordenadas iniciais [124] e finais otimizadas da célula ortorrômbica da vaterita em ambas as aproximações LDA e GGA. Para a obtenção desses resultados foram necessárias 56 iterações na aproximação LDA e 52 para a GGA (Figuras 58 - 61), dando como resultado uma energia mínima para a estrutura de -9886,49 eV e -9918,18 eV para LDA e GGA, respectivamente. A necessidade de um maior número de iterações está relacionada com a complexidade da estrutura cristalina da vaterita e com o alto valor para a energia de corte utilizada no cálculo.

A célula unitária ortorrômbica da vaterita contém 20 átomos (quatro moléculas de  $\text{CaCO}_3$ ) consistindo de planos alternados de átomos de Ca e grupos carbonatos. Resultados experimentais apontam que os planos definidos pelos íons carbonatos são perpendiculares ao plano *ab* (diferente do alinhamento paralelo da calcita e aragonita) [128, 129], Figura 62(a). No entanto, na célula unitária otimizada obtida em ambos os cálculos, o plano definido pelos íons carbonatos apresentam uma inclinação de  $67^\circ$  com respeito ao plano *ab*, como mostra a Figura 62(b). O mesmo resultado também foi obtido quando utilizados pseudopotenciais de norma-conservada [130, 131]. Resultados obtidos não mostrados explicitamente neste texto variando a energia de corte do conjunto de bases de 500 eV para 380 eV (pseudopotencial *ultrasoft*) e 600 eV para 660 eV (pseudopotencial de

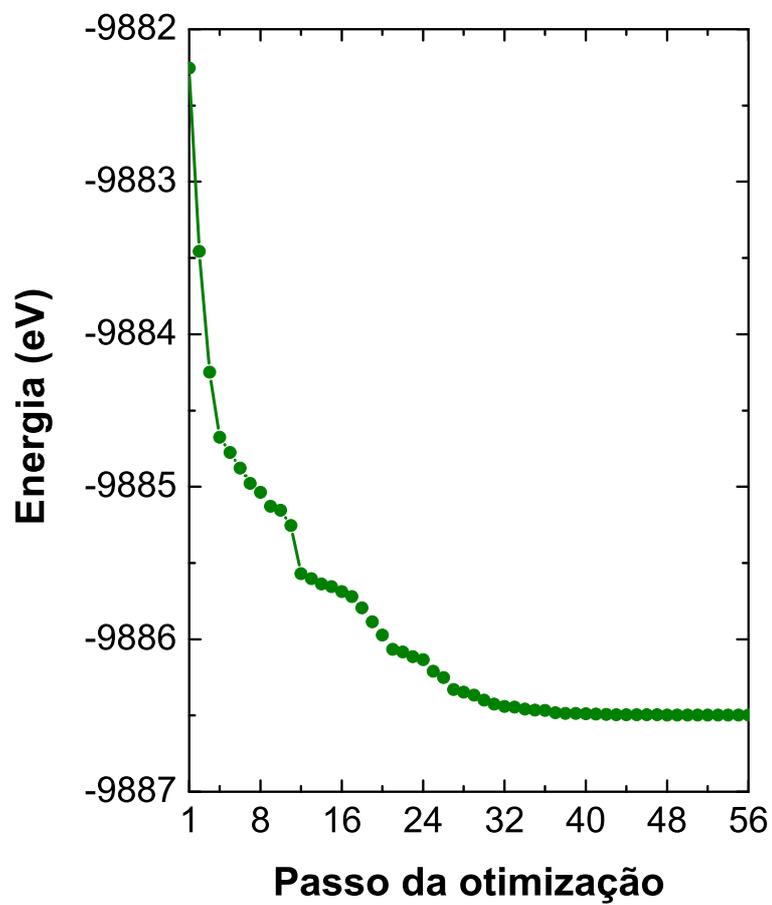


Figura 58: Convergência na energia para o cálculo LDA da vaterita.

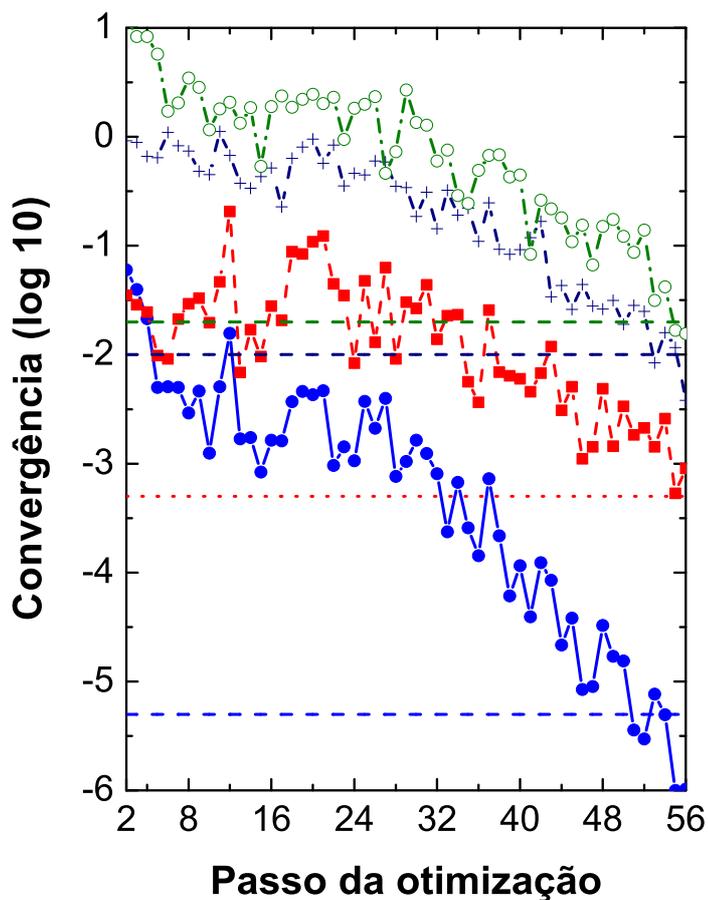


Figura 59: Convergências logarítmicas na variação da energia (eV/átomo, linhas em azul), deslocamento atômico máximo (Å, linhas em vermelho), força máxima (eV/Å, linhas em violeta) e tensão máxima (GPa, linhas em verde) para o cálculo LDA da vaterita.

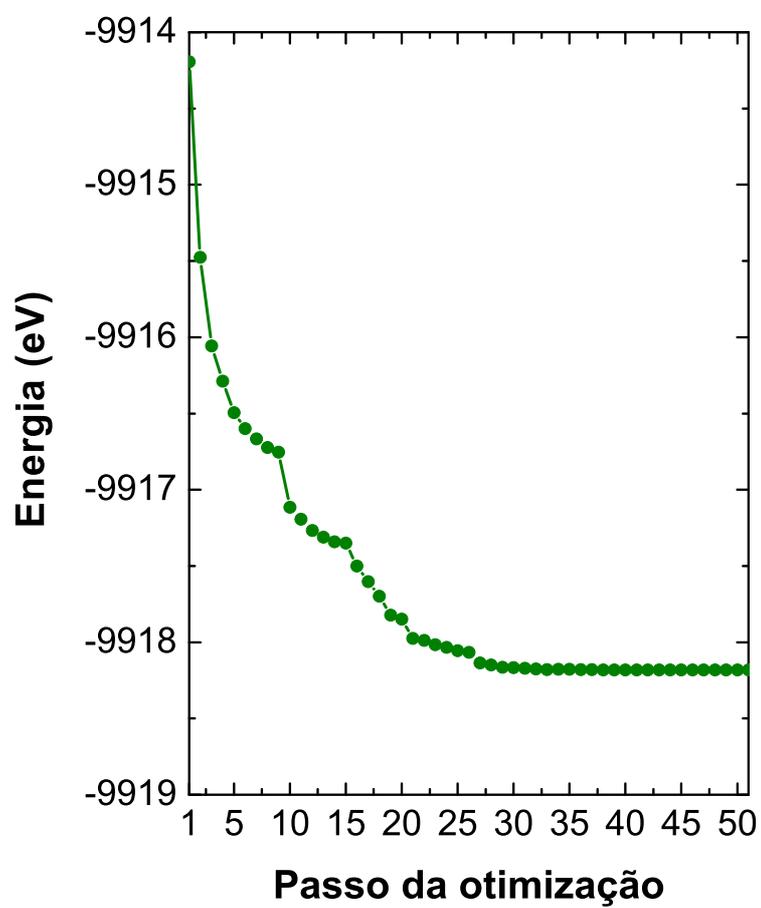


Figura 60: Convergência na energia para o cálculo PBE da vaterita.

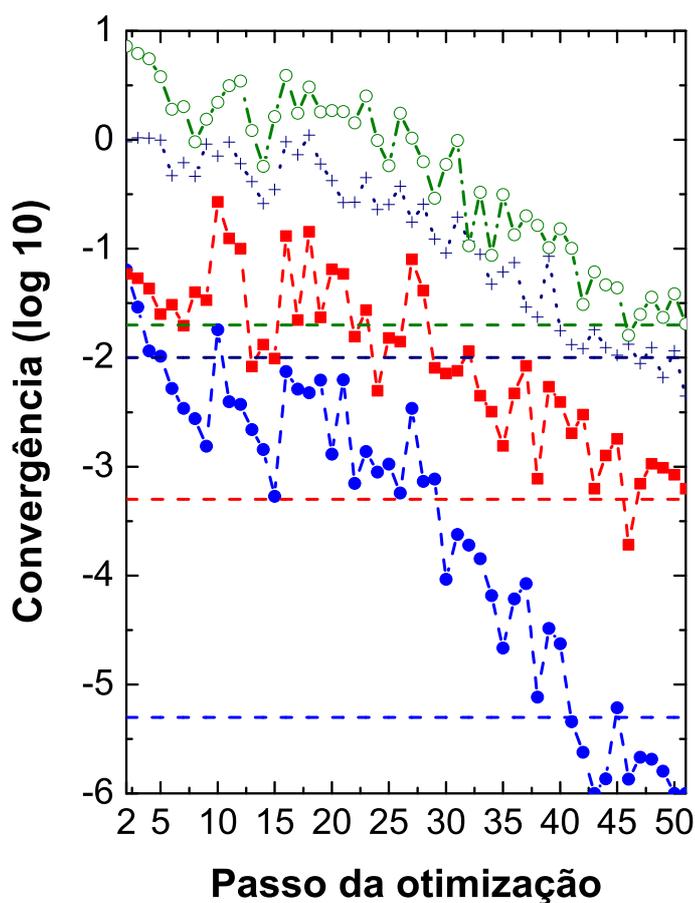


Figura 61: Convergências logarítmicas na variação da energia (eV/átomo, linhas em azul), deslocamento atômico máximo (Å, linhas em vermelho), força máxima (eV/Å, linhas em violeta) e tensão máxima (GPa, linhas em verde) para o cálculo PBE da vaterita.

$x/a$	$y/a$	$z/a$	Ocupação
LDA			
0,000	0,000	0,000	Ca
0,028	0,631	0,250	C
0,233	0,532	0,250	O(1)
-0,098	0,680	0,117	O(2)
GGA			
0,000	0,000	0,000	Ca
0,022	0,636	0,250	C
0,273	0,545	0,250	O(1)
-0,102	0,682	0,117	O(2)
Exp.			
0,000	0,000	0,000	Ca
0,157	0,670	0,250	C
0,471	0,670	0,250	O(1)
0,000	0,670	0,118	O(2)

Tabela 6: Coordenadas internas da célula unitária ortorrômbica otimizada da vaterita.

norma conservada) também apresentaram os mesmos resultados com relação a inclinação do plano carbonato.

Como falamos anteriormente, a estrutura cristalina da vaterita é extremamente debatida [128, 129, 125] e foi amplamente destacado por Behrens *et al.* [125] em seu trabalho sobre o espectro *Raman* do carbonato de cálcio vaterita. No entanto, nossos resultados indicam que ainda são necessárias análises em difração de raio-X para vaterita pura. Só desta forma, poderemos ter uma conclusão definitiva sobre a posição dos planos formados pelos íons carbonatos paralelos ou inclinados com respeito ao plano  $ab$ . Os parâmetros estruturais da vaterita foram obtidos e são mostrados na Tabela 7, junto com os valores experimentais [128]. Os resultados apresentam boa aproximação com os dados experimentais para ambas as aproximações. O valor do parâmetro  $a$  é superestimado tanto para o funcional LDA quanto o PBE, provavelmente devido à inclinação do plano definido pelos íons carbonato com respeito ao plano  $ab$ . Os parâmetros  $b$  e  $c$  foram subestimados pela aproximação LDA, como frequentemente acontece para esta aproximação. Os resultados PBE, que são sempre esperados com valores maiores que os experimentais, em nossos cálculos mostram um valor menor para o parâmetro  $b$ .

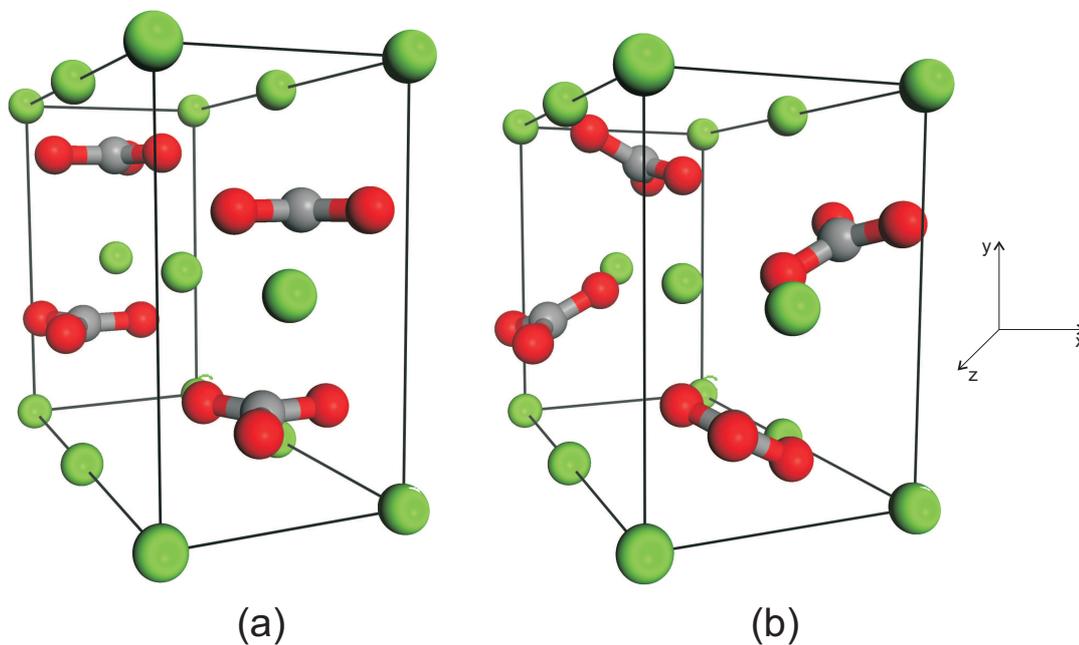


Figura 62: Célula unitária ortorrômbica da vaterita mostrando um arranjo perpendicular dos íons carbonatos com relação ao plano  $ab$  (a), e a célula depois da otimização DFT-PBE (b).

	LDA	PBE	Exp.
$a$ (Å)	4,341	4,544	4,130
$b$ (Å)	6,432	6,671	7,150
$c$ (Å)	8,424	8,512	8,480
$V$ (Å <sup>3</sup> )	235,233	258,071	250,410

Tabela 7: Parâmetros de rede da célula unitária da vaterita após a otimização da geometria com as aproximações DFT-LDA e DFT-PBE.

### 6.2.4 Estudo comparativo entre os três polimorfos do $\text{CaCO}_3$

Para determinarmos a estrutura de equilíbrio dos três polimorfos, realizamos cálculos para a energia total das diferentes estruturas considerando uma variação de 0,9, 1,0 e 1,1 do volume experimental de cada polimorfo ( $V_0$ ). Para cada volume, calculamos o ângulo de abertura dos planos carbonatos e o comprimento das ligações C-O. Na Figura 63 apresentamos os cálculos GGA para os comprimentos das ligações C-O como função do volume para a calcita, aragonita e vaterita. Submetidos a uma compressão, o comprimento das ligações para todos os polimorfos decresce. Para um decrescimento de 5% no volume da célula unitária da calcita e da vaterita, o comprimento das ligações C-O diminuem 22 mÅ, menos de 2% do valor experimental. Para a aragonita este valor sobe para 27 mÅ. Diferente dos resultados obtidos em outros estudos teóricos (destacando o estudo relacionado a calcita [23]) onde o grupo carbonato é tido como uma estrutura unitária incompressível, as nossas análises apontam um tratamento não rígido do grupo carbonato, apresentando extrema sensibilidade a variações na estrutura do cristal. Com relação ao ângulo de abertura do grupo carbonato, não há variações relacionadas a compressão ou dilatação no volume da célula cristalina dos polimorfos. No entanto, quando considerada uma abordagem comparativa entre os dois diferentes funcionais, as células unitárias da aragonita e vaterita apresentam ângulos diferentes para ambos. Os valores são mostrados na Tabela 8.

	<i>LDA</i>	<i>GGA</i>	<i>Exp.</i>
$\beta$ (Aragonita)	120,267	120,258	120,356
$\beta$ (Vaterita)	119,381	119,604	120,082

Tabela 8: Valores teóricos e experimentais do ângulo de abertura para o grupo carbonato nas células unitárias da aragonita e vaterita.

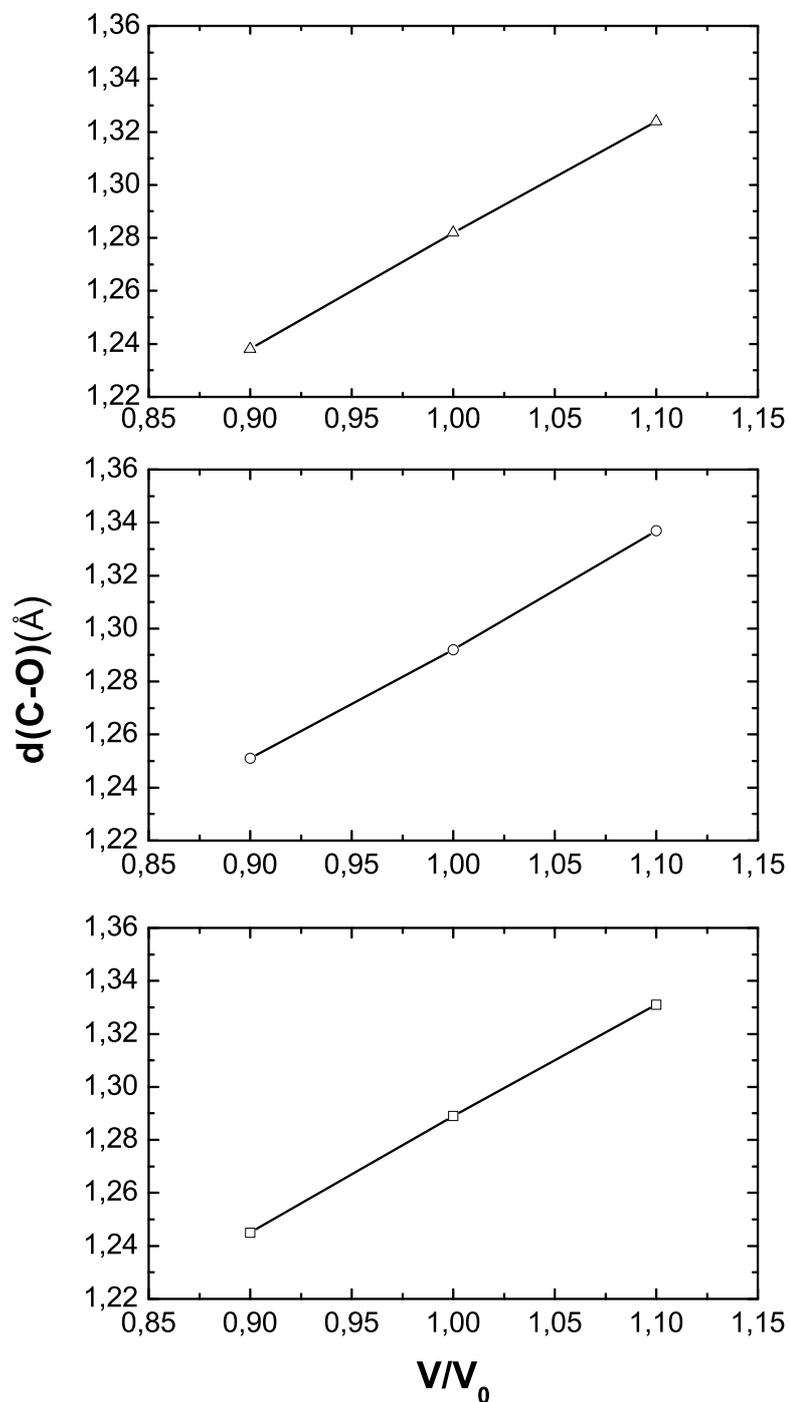


Figura 63: Cálculo das variações no comprimento das ligações C-O com o uma variação de 10% no volume (para mais e para menos) das células dos três polimorfos. Calcita (gráfico inferior), aragonita (gráfico ao meio) e vaterite (gráfico superior).

## 6.3 Propriedades Eletrônicas

Após a otimização da geometria, foram realizados os cálculos para obtenção das propriedades optoeletrônicas, implementados com uma base de ondas planas utilizando uma energia de corte de 380 eV, diferente da empregada para os cálculos de otimização da calcita e vaterita. Esta minimização no valor da energia foi exigida devido ao custo computacional, principalmente nos cálculos das propriedades ópticas. O *grid* de integração da zona de Brillouin foi mantido para os três polimorfos. E, para os pseudopotenciais, a configuração de elétrons de valência foi  $3s^2, 3p^6$  e  $3d^2$ -Ca;  $2s^2, 2p^6$ -C e -O. A densidade de estados (DOS) apresentada envolve apenas elétrons de valência, e foi calculada por meio de um esquema desenvolvido por Ackland [132], enquanto a densidade de estados parcial (PDOS) foi calculada baseada na análise populacional de Mulliken com a contribuição relativa de cada átomo [133, 134]. Para obtenção das massas efetivas dos portadores, foi realizado um *fit* parabólico nas curvas de energia  $E(\vec{k})$  ao longo da direção principal no ponto de alta-simetria, encontradas usando a relação  $E = \hbar^2 k^2 / 2m_\alpha$  com  $\alpha = e, h$  ( $e$ -elétron e  $h$ -buraco).

### 6.3.1 Calcita

O cálculo da estrutura de banda eletrônica da calcita ao longo das direções de alta-simetria na zona de Brillouin: A(0,5; 0,0; 0,0);  $\Gamma$ (0,0; 0,0; 0,0); Z(0,5; 0,5; 0,5) e D(0,5; 0,5; 0,0), foi realizado sem levarmos em consideração efeitos relativísticos. Ambas as aproximações sugerem que a calcita é um isolante de *gap* de energia indireto com  $E_{G(D-Z)}^{LDA} = 4,95$  eV e  $E_{G(D-Z)}^{PBE} = 5,07$  eV, que torna-se um valor bem mais aproximado do valor experimental  $6,0 \pm 0,35$  eV (um erro de 15,7%) que o estimado por Skinner *et al.* [23]  $E_{G(D-Z)} = 4,4 \pm 0,35$  eV (um erro de 27%). Note que, o topo da banda de valência (localizada no ponto Z) e o mínimo da banda de condução (localizada no ponto D) expressão um *gap* de energia indireto não degenerado, e que a banda de valência no ponto D nos dá uma possível transição direta com energia  $E_{G(D-D)}^{LDA} = 5,07$  eV e  $E_{G(D-D)}^{PBE} = 5,14$  eV, que são valores bem maiores que o *gap* de energia indireto. A Figura 64 mostra a estrutura de bandas completa da calcita numa escala de energia de -40 eV a 10 eV, bem como sua densidade de estados total. Podemos notar que, a banda de valência da calcita é composta por quatro bandas localizadas em valores discretos de energia. As Figuras 65 e 66 nos mostram as curvas que descrevem o topo da banda de valência, com pico máximo localizado em D, e a banda de condução, com mínimos em Z e D, na aproximação PBE. A Figura 67 apresenta os mesmos resultados num intervalo menor de energia, -4 eV a 10

eV, onde podemos observar a diferença de 70 meV entre os *gaps* D-Z e D-D, enfatizando que a calcita é um material de *gap* indireto.

O cálculo DFT-PBE para a densidade de estados parcial da calcita, Figura 68, mostra as contribuições dos orbitais *s*, *p* e *d* para toda a região de energia. Os orbitais tipo *s* fornecem contribuições significativas apenas para regiões de energia abaixo de -10 eV, enquanto o topo da banda de valência possui um caráter *p* predominante e a banda de condução possui maior contribuição dos orbitais desocupados tipo *d*. A Figura 69 nos mostra que a região próxima a -20 eV apresenta contribuições dos orbitais 2*s* e 2*p* do grupo carboneto e dos elétrons tipo *p* do cálcio. Para a região mais profunda, próximo a -40 eV o caráter é exclusivo dos orbitais 3*s* do cálcio. É descrito um *band gap* de energia originado entre os orbitais *p* e *d*. Mais precisamente, a banda de valência apresenta contribuições dos íons carbonetos com o topo da banda de valência tendo um caráter O-2*p* e para níveis mais profundos (próximos a -8 eV) as contribuições estão relacionadas com os átomos de carbono C-2*p*. A base da banda de condução é dominada pelo caráter *p* dos elétrons dos átomos de carbono, e um pouco mais acima a banda de condução é completamente caracterizada pelos orbitais desocupados do cálcio 3*d*.

Vêm-se na Figura 70 dois planos de corte para a densidade eletrônica obtida no cálculo PBE-CASTEP que caracterizam as ligações entre o grupo carbonato e os átomos de cálcio.

A massa efetiva dos portadores da calcita para ambos os *gaps* direto e indireto (incluindo o caso da degenerescência do elétron em Z,  $m_{e(Z-\Gamma)}^{I(II)}$  e  $m_{e(Z-D)}^{I(II)}$ , com I e II representando o primeiro e segundo estados na banda de condução, respectivamente) são dados na Tabela 9. Observa-se um caráter anisotrópico das bandas, e que as estimativas das aproximações LDA e PBE para as massas efetivas dos portadores são em sua maioria valores aproximados, exceto para a massa do elétron na direção D-A. Devido à melhor estimativa do *band gap* de energia, os valores da massa efetiva dos portadores obtidos com PBE devem ser usados dentro da aproximação da massa efetiva como uma primeira aproximação. Visto que, os resultados experimentais da massa efetiva dos portadores da calcita ainda não são encontrados na literatura, uma avaliação direta de nossas estimativas teóricas ainda não se torna possível.

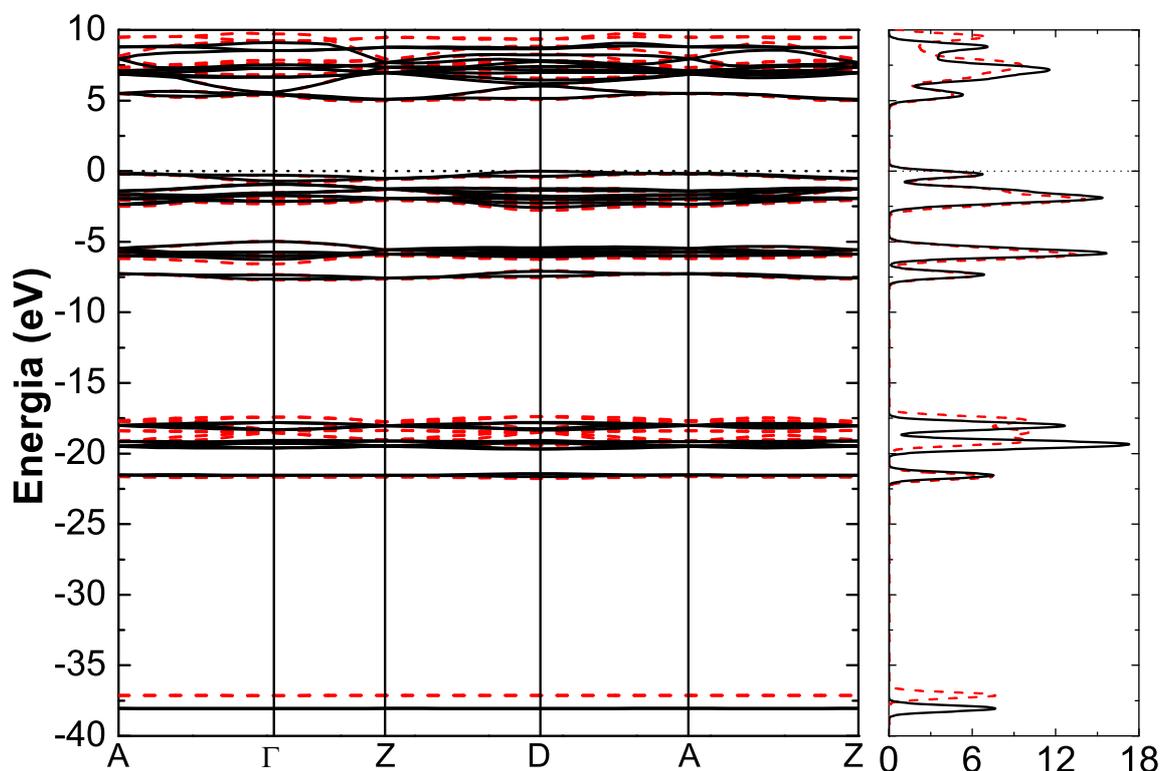


Figura 64: Estrutura de bandas de energia completa da calcita ao longo das direções de alta-simetria definidas pelos pontos A(0,5; 0,0; 0,0);  $\Gamma$ (0,0; 0,0; 0,0); Z(0,5; 0,5; 0,5) e D(0,5; 0,5; 0,0) na zona de Brillouin (lado esquerdo da figura) e densidade de estados total (lado direito da figura), calculadas com a aproximação LDA (linhas vermelhas tracejadas) e PBE (linhas pretas sólidas).

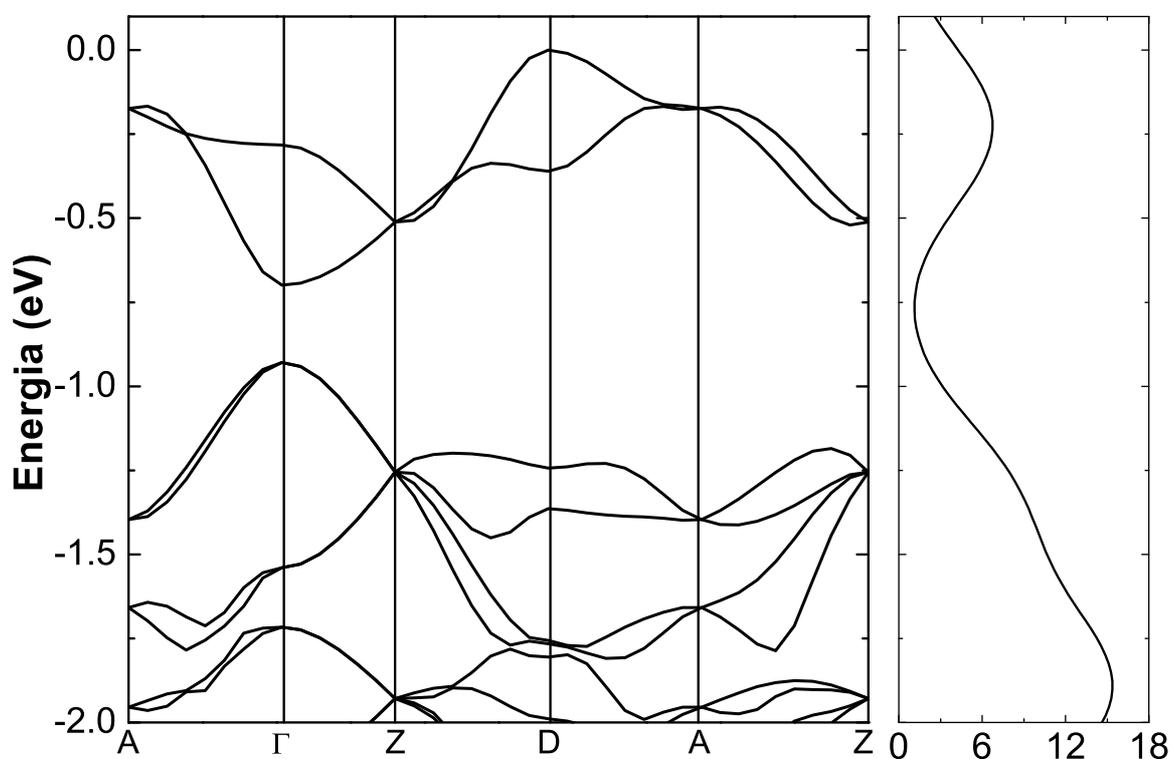


Figura 65: Banda de valência da calcita (lado esquerdo da figura) e densidade de estados total para a aproximação PBE.

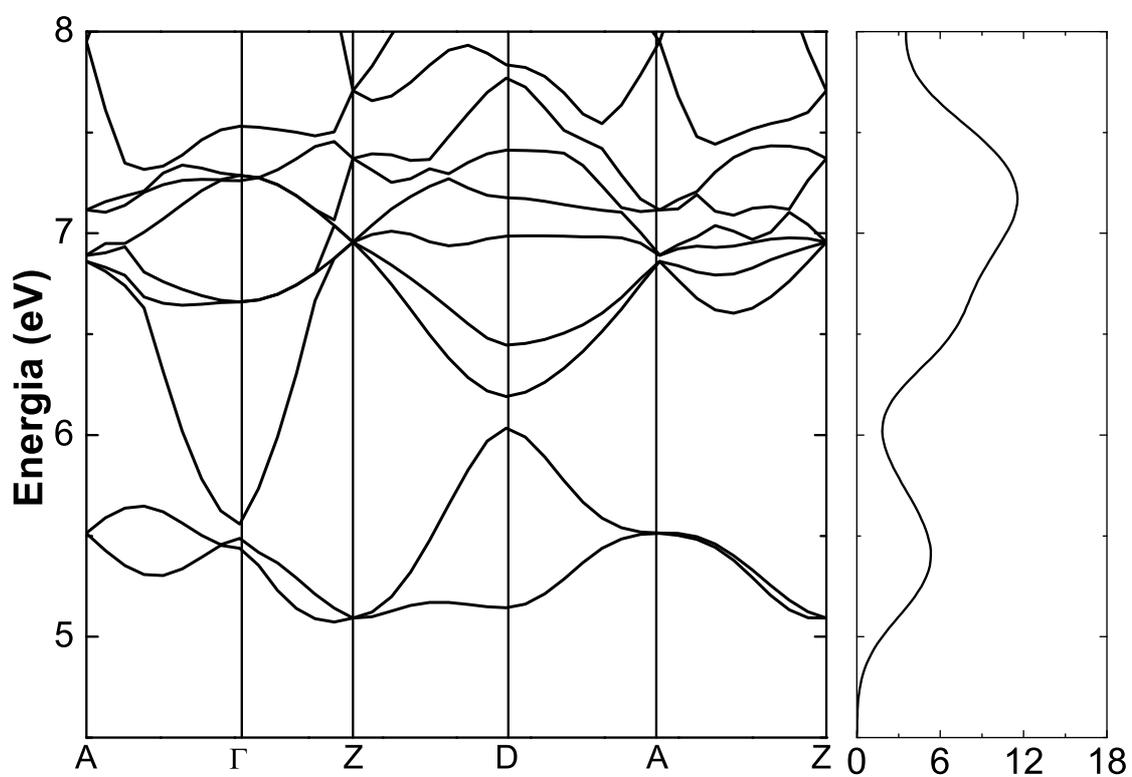


Figura 66: Banda de condução da calcita (lado esquerdo da figura) e densidade de estados total (lado direito da figura), calculadas com a aproximação PBE.

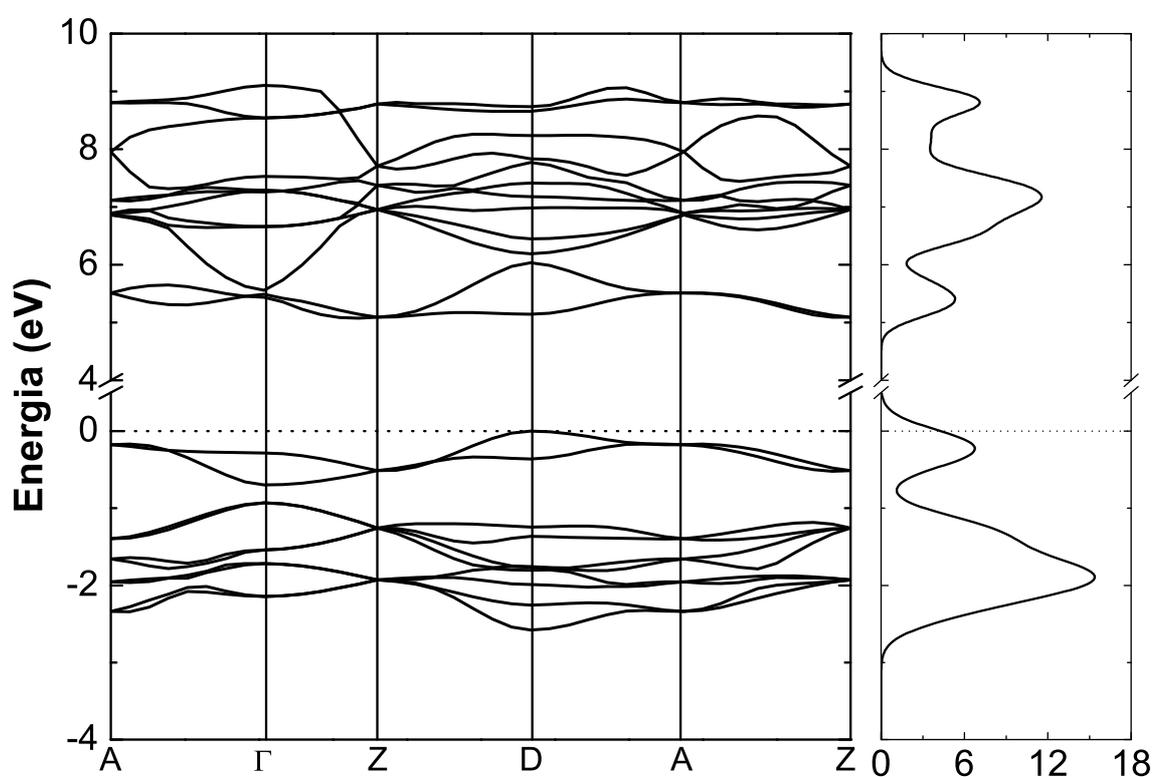


Figura 67: Estrutura de bandas de energia da calcita para um menor intervalo de energia (lado esquerdo da figura) e densidade de estados total para a aproximação PBE.

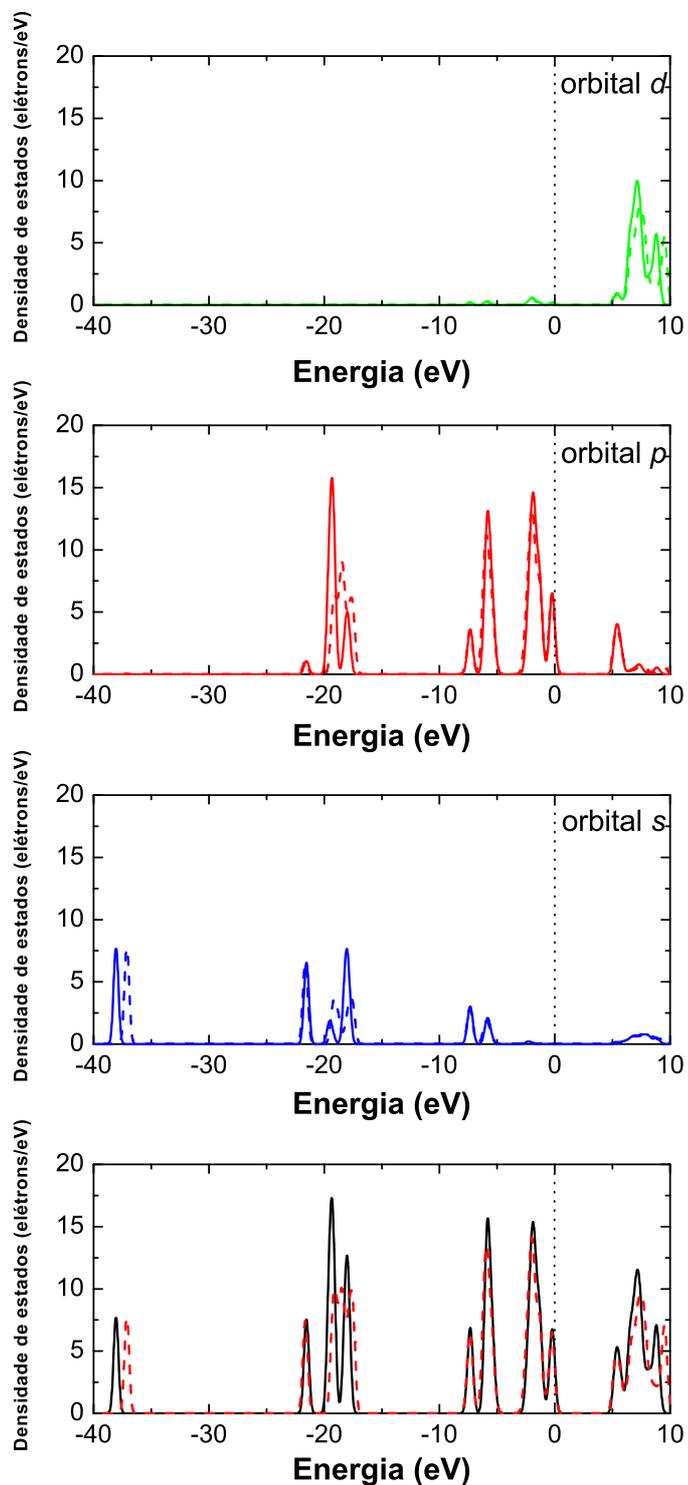


Figura 68: Comparação entre os resultados obtidos para a densidade de estados parcial da calcita utilizando as duas aproximações em cada orbital. O gráfico inferior nos mostra a densidade completa total para os dois métodos LDA (linha vermelha tracejada) e PBE (linha preta sólida).

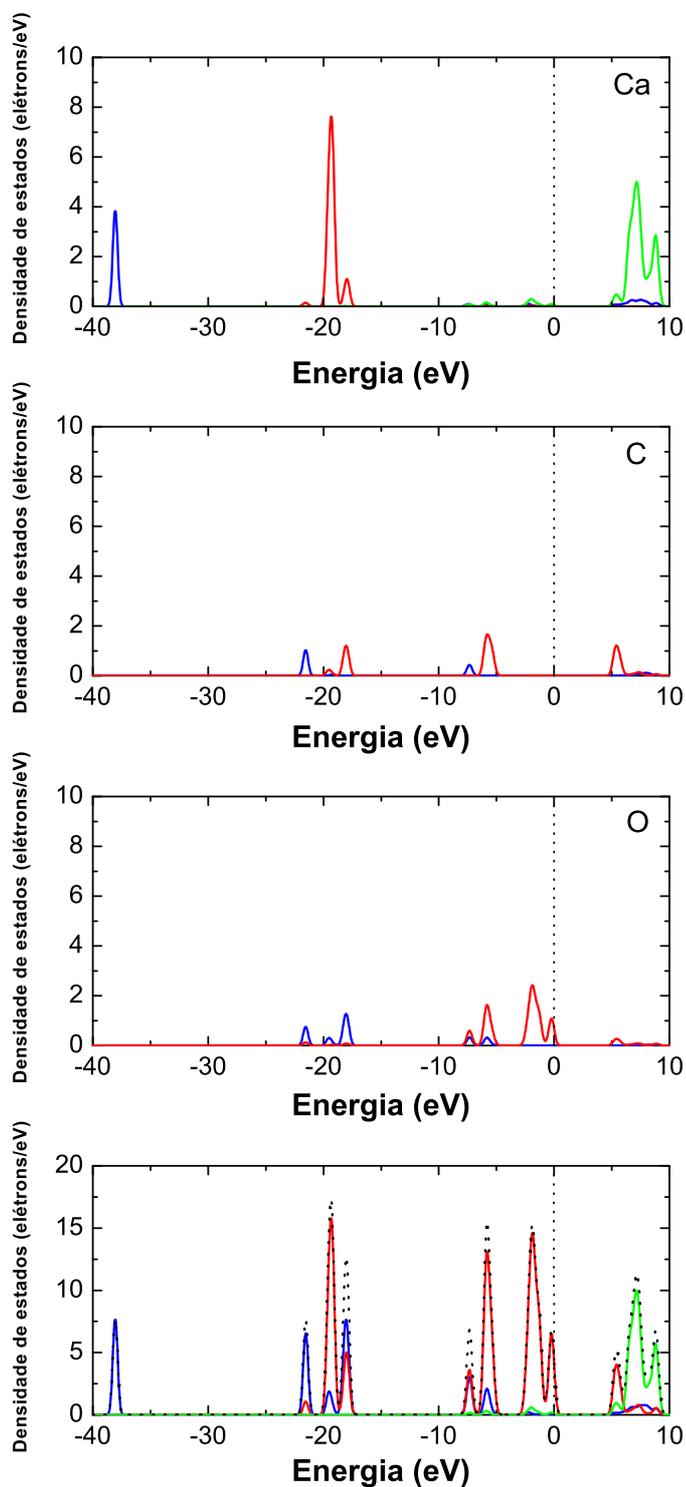


Figura 69: Densidade de estados parcial para a calcita na aproximação PBE para os orbitais  $s$  (linhas azuis),  $p$  (linhas vermelhas) e  $d$  (linhas verdes) em cada átomo separadamente. O gráfico inferior nos mostra a densidade completa para todos os orbitais, além da densidade de estados total (linha preta tracejada).

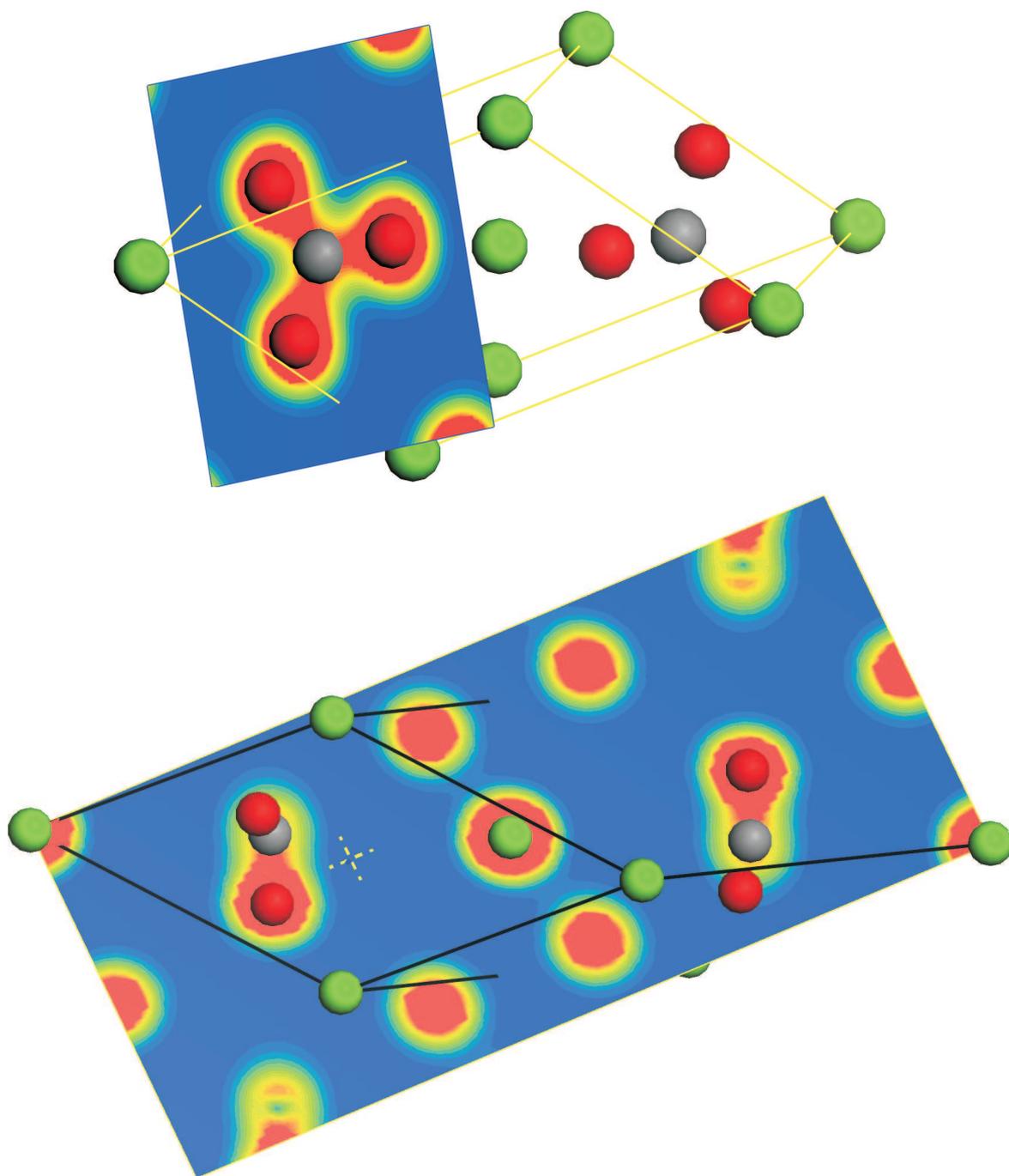


Figura 70: Planos de corte de densidade eletrônica calculados com o funcional PBE.

	$m_{e(Z-I)}(I-II)$	$m_{e(Z-D)}(I-II)$	$m_{e(D-A)}$	$m_{h(D-Z)}$	$m_{h(D-A)}$
LDA	2,4 (1,6)	1,3 (3,0)	28,5	1,4	3,6
GGA	3,0 (1,8)	1,4 (3,3)	10,4	1,5	4,2

Tabela 9: Massas efetivas para as cargas no cristal de calcita ao longo de algumas direções de simetria. Todas elas são dadas em termos da massa do elétron livre  $m_0$ . O índice I representa o primeiro estado não ocupado da banda de condução no ponto Z da zona de Brillouin e o índice II o segundo estado.

### 6.3.2 Aragonita

A Figura 71 mostra os resultados obtidos para a estrutura de bandas eletrônicas da aragonita num intervalo de energia de -40 eV a 10 eV, junto com a densidade de estados total, para as duas aproximações. Os resultados foram obtidos com a mesma energia de corte utilizada na otimização, 380 eV. Os pontos de alta-simetria na zona de Brillouin são: R(-0,5; 0,5; 0,5); X(0,0; 0,5; 0,0);  $\Gamma$ (0,0; 0,0; 0,0); Z(0,0; 0,0; 0,5); T(-0,5; 0,0; 0,5); Y(-0,5; 0,5; 0,0); S(-0,5; 0,5; 0,0); U(0,0; 0,5; 0,5). Vemos na Figura 72 o mesmo resultado para a banda de energia com ênfase na aproximação PBE numa escala de energia menor, -4 eV a 8 eV. As quatro bandas de valência superiores estão situadas numa região de energia entre -1 eV e 0 eV (de -1,2 eV e 0 eV) de acordo com a aproximação PBE (LDA). Para o funcional PBE a banda de valência tem seu máximo no ponto X, mas apresenta outro extremo muito próximo localizado no ponto  $\Gamma$ , apenas 3,8 meV abaixo. O máximo em  $\Gamma$  não é degenerado, enquanto o máximo em X corresponde a um par de bandas com o mesmo valor de energia, Figura 73 (certamente, todas as bandas de valência e de condução são duplamente degeneradas no ponto X). Os mesmos resultados são observados na aproximação LDA, com o máximo principal em X (duplamente degenerado) e o segundo máximo  $\Gamma$  (12,4 meV abaixo). Esta pequena diferença presente em ambos os níveis de aproximação nos impede de afirmarmos conclusivamente o caráter direto ou indireto do *gap* de energia do cristal de aragonita.

O mínimo da banda de condução está situado no ponto  $\Gamma$  para ambas aproximações LDA e PBE. No entanto, o mínimo PBE exibe um valor de energia maior, 4,23 eV (correspondente a transição X- $\Gamma$ ), enquanto a *gap* indireto para o LDA é 3,96 eV. Um mínimo secundário aparece no ponto Y com energia de 4,61 eV (4,38 eV) na aproximação PBE (LDA), Figura 74.

A densidade de estados parcial (PDOS), mostrada na Figura 75 representa os resultados obtidos com a aproximação PBE. Uma análise detalhada nesses resultados nos

	$m_{e(\Gamma-Z)}$	$m_{h(\Gamma-Z)}$	$m_{h(X-S)}$	$m_{h(X-U)}$
LDA	1.08	1.01	1.29	1.07
GGA	1.21	1.18	1.48	1.28

Tabela 10: Massas efetivas dos portadores elétron e buraco da calcita ao longo de algumas importantes direções de alta-simetria.

garante que os estados da banda de valência entre -3 eV e 0 eV são originados principalmente dos estados O-2*p*. Já a banda de condução é caracterizada principalmente pelos orbitais tipo *p* (uma contribuição mista de orbitais C-2*p* e O-2*p*) para energias entre 4 eV e 6 eV. Acima de 6 eV as bandas de energia se originam dos níveis não ocupados dos orbitais Ca-3*d*. A Figura 76 nos mostra uma análise comparativa entre os dois métodos de aproximação, onde podemos observar que os resultados são quase idênticos apresentando algumas divergências nas intensidades dos picos que caracterizam as contribuições eletrônicas. A densidade eletrônica entre as ligações dos átomos, obtidas com o cálculo PBE são apresentadas em dois planos na Figura 77.

Os cálculos das massas efetivas com LDA e PBE são apresentados na Tebale 10. A massa dos buracos são maiores ao longo da direção X-S, devido a dificuldade em sustentar um deslocamento coletivo dos elétrons paralelo ao plano formado pelos íons Ca<sup>2+</sup> e CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Os resultados para as massas na aproximação PBE foram maiores em comparação com os LDA. As massas dos elétrons ao longo de  $\Gamma$ -Z são 1,08  $m_0$  (LDA) e 1,21  $m_0$  (PBE). As massas dos buracos também estão na mesma escala (1,01-1,48  $m_0$ ), onde  $m_0$  é a massa do elétron livre.

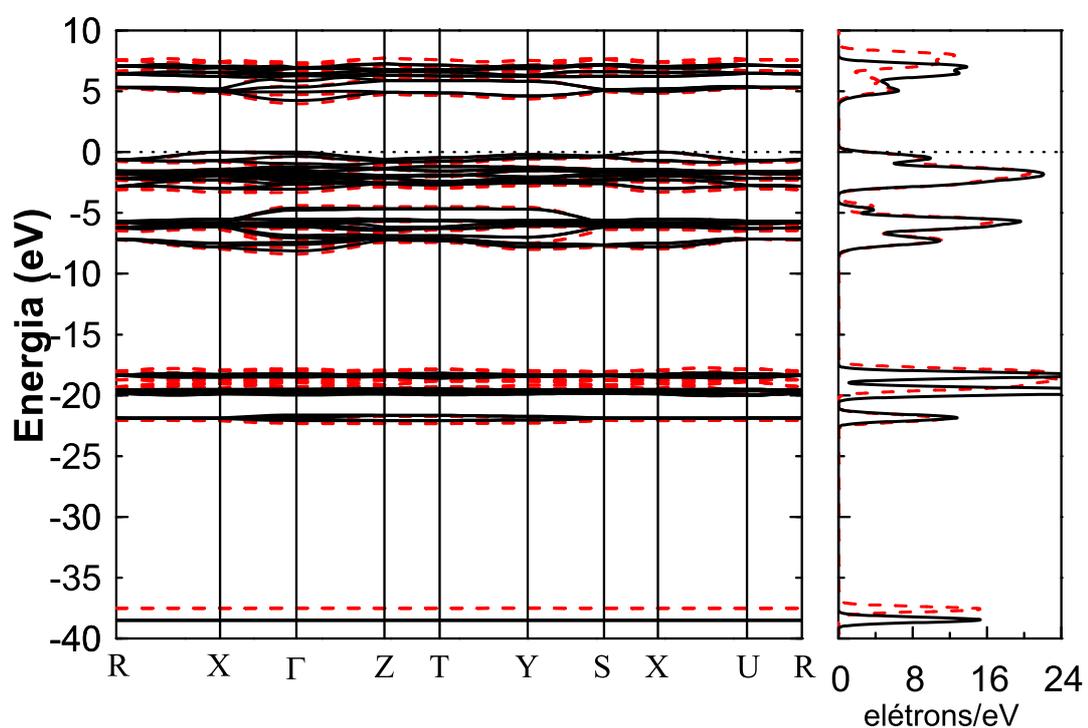


Figura 71: Estrutura de bandas de energia da aragonita ao longo das direções de alta-simetria definidas pelos pontos  $R(-0,5; 0,5; 0,5)$ ;  $X(0,0; 0,5; 0,0)$ ;  $\Gamma(0,0; 0,0; 0,0)$ ;  $Z(0,0; 0,0; 0,5)$ ;  $T(-0,5; 0,0; 0,5)$ ;  $Y(-0,5; 0,5; 0,0)$ ;  $S(-0,5; 0,5; 0,0)$ ;  $U(0,0; 0,5; 0,5)$  na zona de Brillouin (lado direito da figura) e densidade de estados total (lado esquerdo da figura), calculadas com a aproximação LDA (linhas vermelhas tracejadas) e PBE (linhas pretas sólidas).

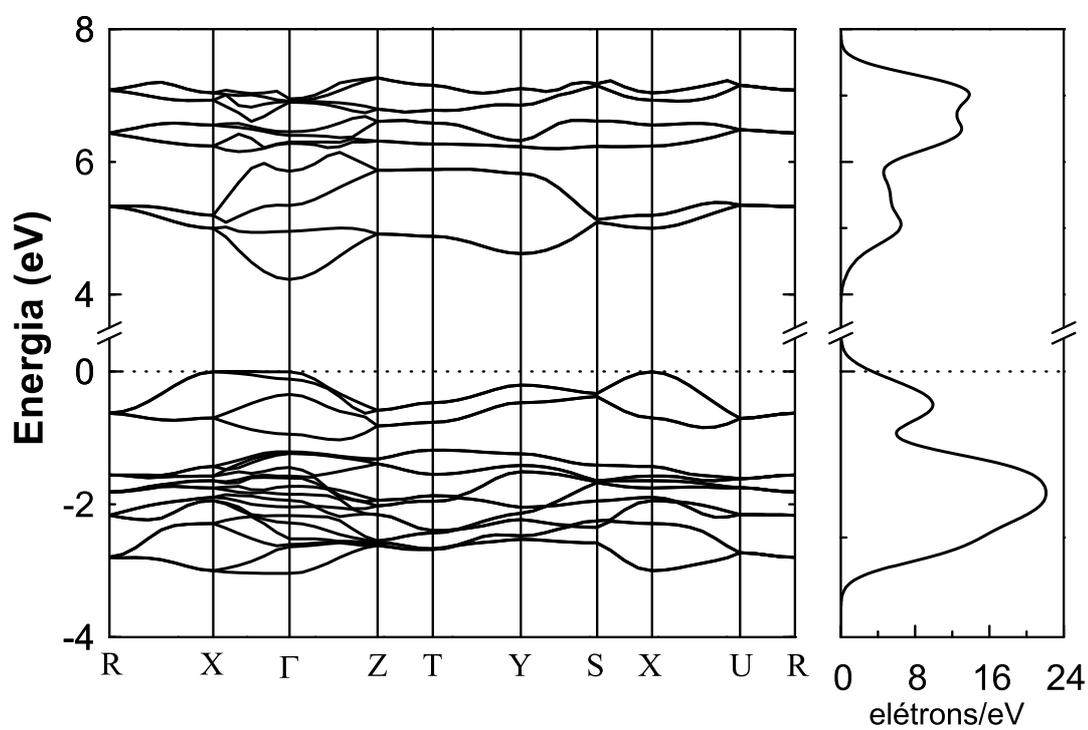


Figura 72: Estrutura de bandas de energia da aragonita calculada com o funcional PBE num intervalo de energia de -4 eV a 8 eV (lado esquerdo da figura) e densidade de estados total (lado direito da figura).

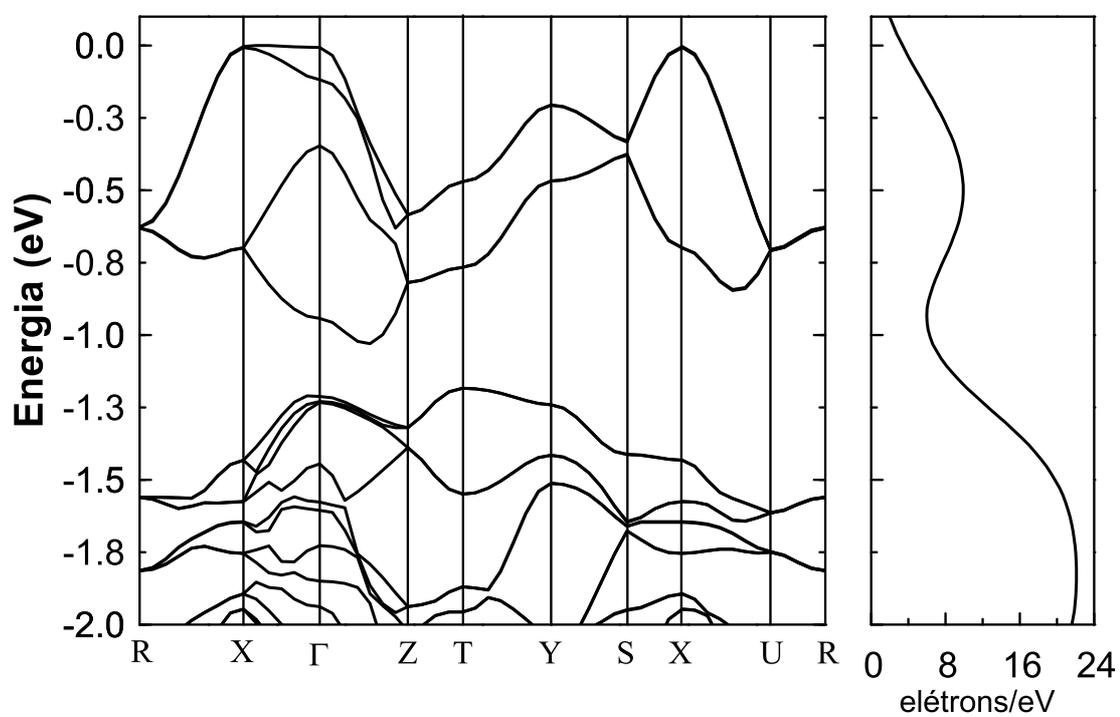


Figura 73: Banda de valência e densidade de estados total da aragonita para a aproximação PBE.

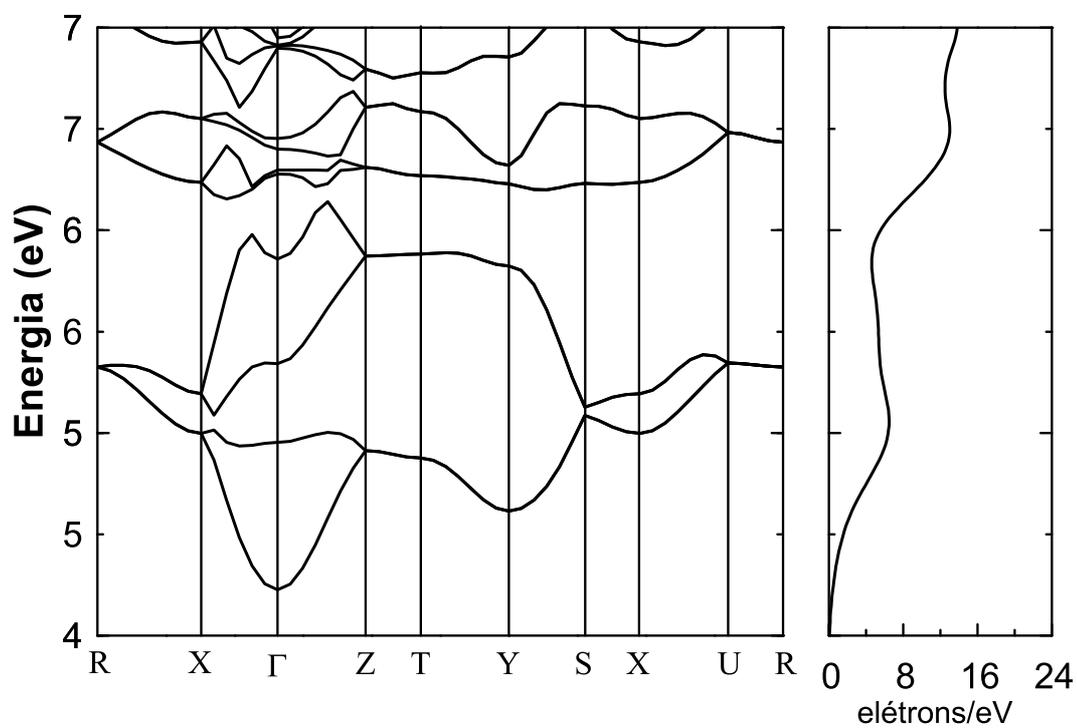


Figura 74: Banda de condução e densidade de estados total da aragonita para a aproximação PBE.

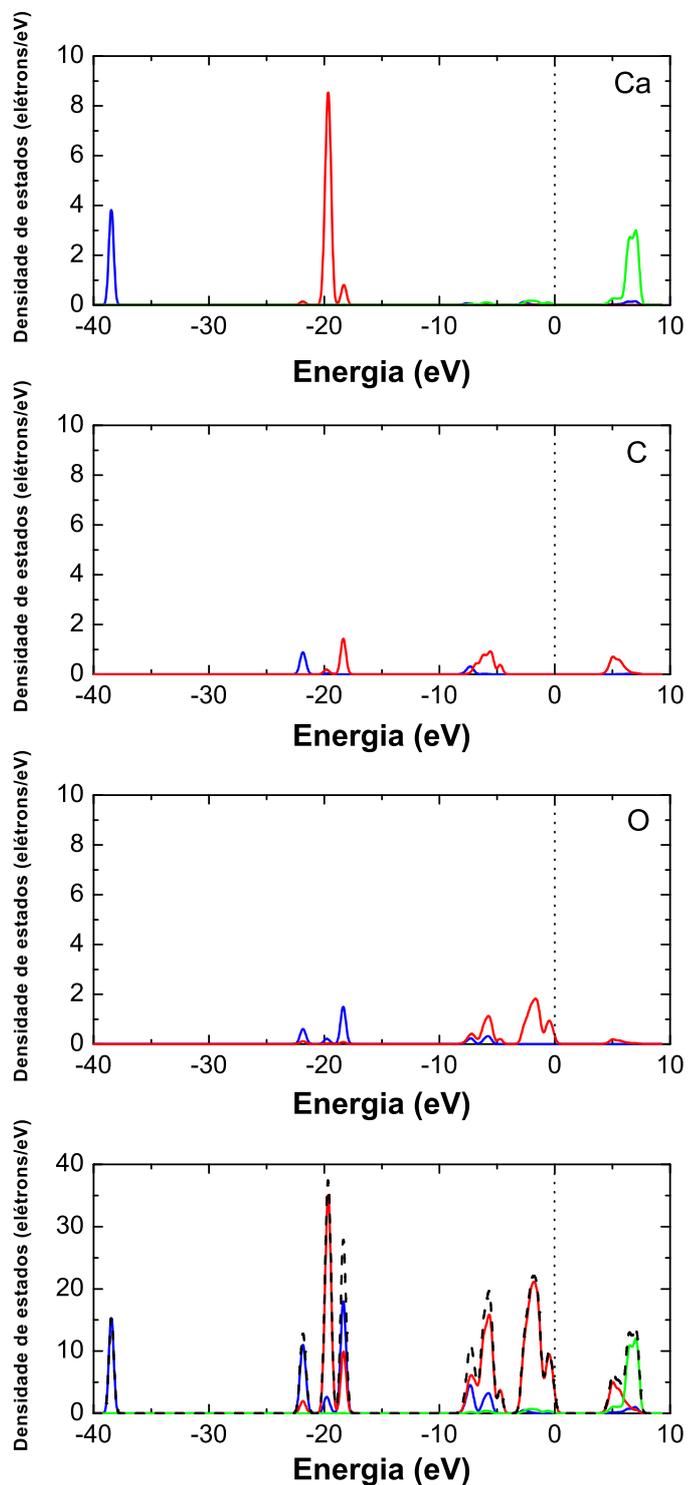


Figura 75: Densidade de estados parcial para o cálculo da aragonita na aproximação PBE para os orbitais  $s$  (linhas azuis),  $p$  (linhas vermelhas) e  $d$  (linhas verdes) em cada átomo separadamente. O gráfico inferior nos mostra a densidade completa para todos os orbitais, além da densidade de estados total (linha preta tracejada).

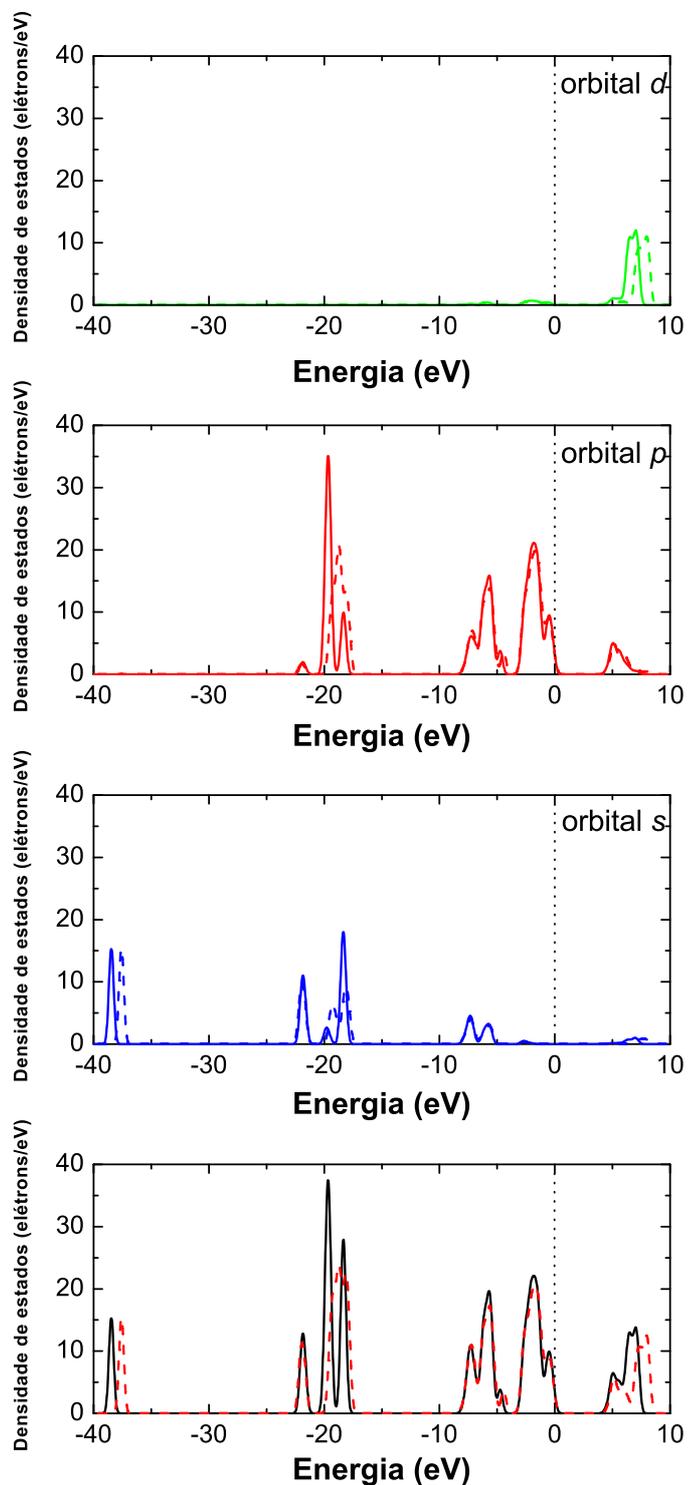


Figura 76: Comparação entre os resultados obtidos para a densidade de estados parcial da aragonita utilizando as duas aproximações em cada orbital. O gráfico inferior nos mostra a densidade completa total para os dois métodos LDA (linha vermelha tracejada) e PBE (linha preta sólida).

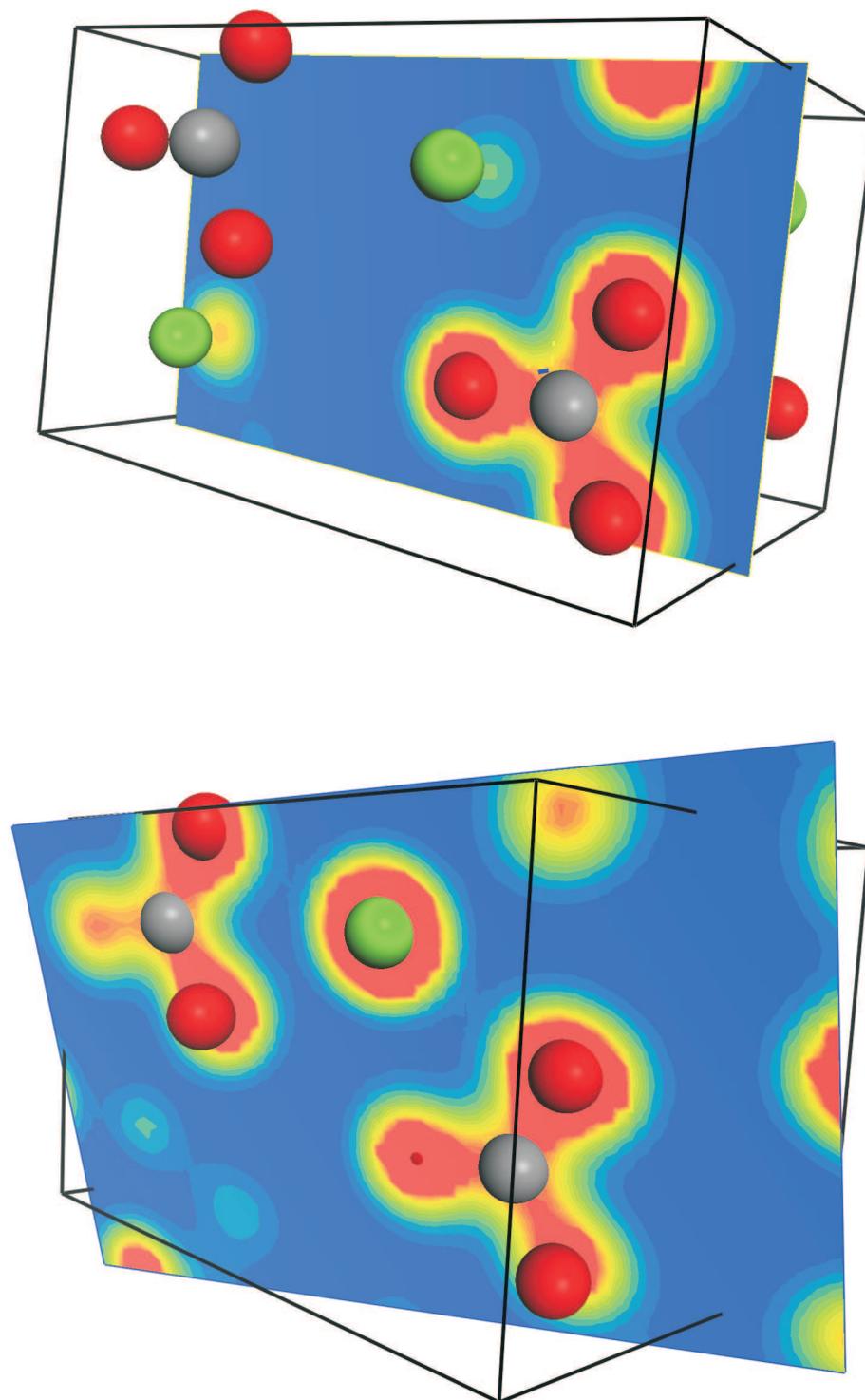


Figura 77: Planos de corte de densidade eletrônica calculados com o funcional PBE.

### 6.3.3 Vaterita

A estrutura de bandas completa e densidade de estados total do  $\text{CaCO}_3$  vaterita são especificados na Figura 78, descrita numa escala de energia entre -40 eV a 10 eV, segundo os pontos de alta-simetria: R(-0,5; 0,5; 0,5); X(0,0; 0,5; 0,0);  $\Gamma$ (0,0; 0,0; 0,0); Z(0,0; 0,0; 0,5); T(-0,5; 0,0; 0,5); Y(-0,5; 0,5; 0,0); S(-0,5; 0,5; 0,0); U(0,0; 0,5; 0,5). Os resultados obtidos com as duas diferentes aproximações sugerem que a vaterita é um isolante de *gap* de energia direto, com o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência localizados no ponto  $\Gamma$ , com  $E_{G(\Gamma-\Gamma)}^{LDA} = 4,68$  eV e  $E_{G(\Gamma-\Gamma)}^{GGA} = 5,07$  eV, Figura 79. No entanto, sabe-se que os cálculos *ab initio* subestimam os valores de energia dos estados da banda de condução fazendo com que seus resultados sejam esperados com um erro típico de 20 a 30%, para menos, no *gap* de energia da vaterita. Ainda não existem dados experimentais relacionados ao caráter do *gap* de energia da vaterita, deste modo torna-se impossível uma avaliação relacionada a margem de erro dos nossos resultados. Uma melhor estimativa para o *gap* de energia pode ser obtido através de uma melhor descrição dos efeitos de correlação eletrônicos além do método de aproximação GGA, o que nos levaria a um problema numérico complicado, sendo necessário um custo computacional bem mais elevado. As Figuras 80 e 81 nos fornecem uma análise mais detalhada dos bandas de valência e condução da vaterita, onde podemos observar que a banda de condução possui um mínimo no ponto  $\Gamma$  e outro no ponto S que diferem 120 meV. A densidade de estados parcial da vaterita, Figuras 82 e 83 nos descreve uma contribuição do estado O-2p para as bandas de valência. Acima de 6,0 eV, as bandas de condução são principalmente devido contribuições dos orbitais C-2p e Ca-3d, onde podemos concluir o mesmo comportamento orbital para os três polimorfo do  $\text{CaCO}_3$ . Apresentamos ainda dois planos de densidade eletrônica que caracteriza os grupos carbonato e os átomos de cálcio na célula unitária da vaterita, Figura 84.

	$m_{e(\Gamma-Z)}$	$m_{e(\Gamma-R)}$	$m_{e(S-X)}$	$m_{e(S-Y)}$	$m_{h(\Gamma-Z)}$	$m_{h(\Gamma-R)}$
LDA	1,20	1,68	3,28	4,35	1,11	4,33
GGA	1,08	1,77	1,70	1,95	1,35	4,54

Tabela 11: Massas efetivas dos portadores elétron e buraco da vaterita.

As massas efetivas dos elétrons e buracos na vaterita foram obtidas por seleção na banda de valência pelas linhas formadas pelo ponto  $\Gamma$ :  $\Gamma$ -Z,  $\Gamma$ -R. Outras direções não foram analisadas devido a suavidade das curvas. Na banda de condução, as linhas escolhidas para o cálculo iniciam nos pontos  $\Gamma$  e S:  $\Gamma$ -Z,  $\Gamma$ -R, S-X e S-Y. Na Tabela 11 apresentamos os valores das massas efetivas dos portadores em termos da massa do elétron livre  $m_0$ .

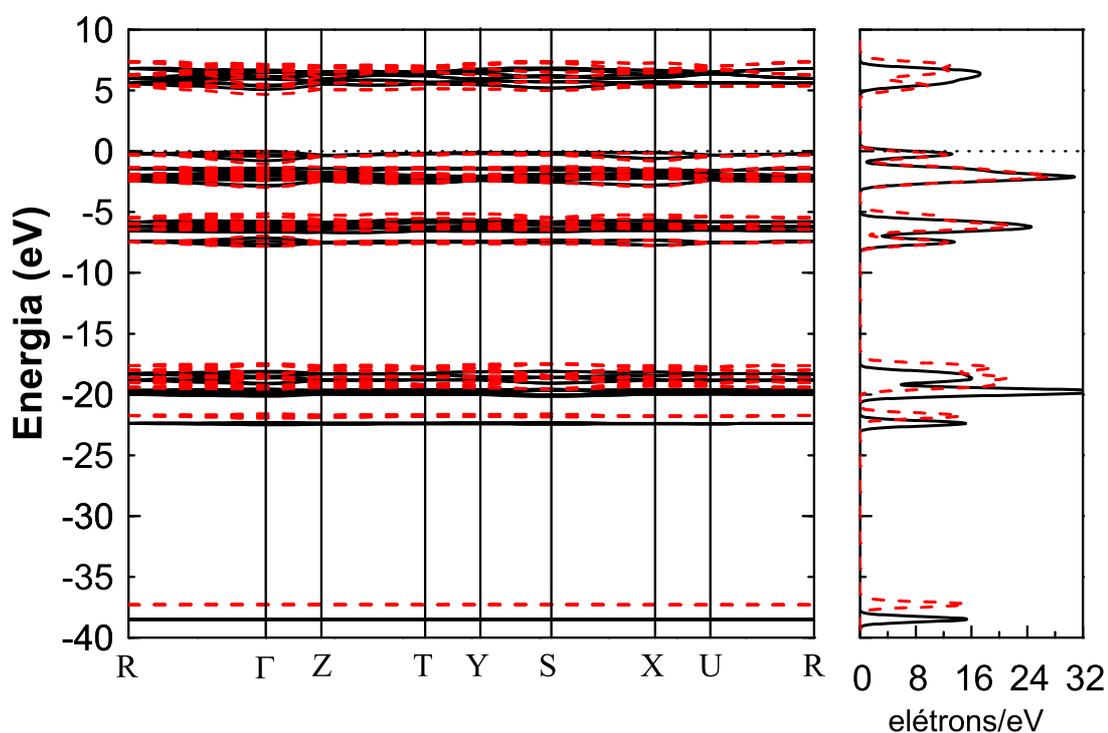


Figura 78: Estrutura de bandas de energia da vaterita ao longo das direções de alta-simetria definidas pelos pontos  $R(-0,5; 0,5; 0,5)$ ;  $X(0,0; 0,5; 0,0)$ ;  $\Gamma(0,0; 0,0; 0,0)$ ;  $Z(0,0; 0,0; 0,5)$ ;  $T(-0,5; 0,0; 0,5)$ ;  $Y(-0,5; 0,5; 0,0)$ ;  $S(-0,5; 0,5; 0,0)$ ;  $U(0,0; 0,5; 0,5)$  na zona de Brillouin (lado direito da figura) e densidade de estados total (lado esquerdo da figura), calculadas com a aproximação LDA (linhas vermelhas tracejadas) e PBE (linhas pretas sólidas).

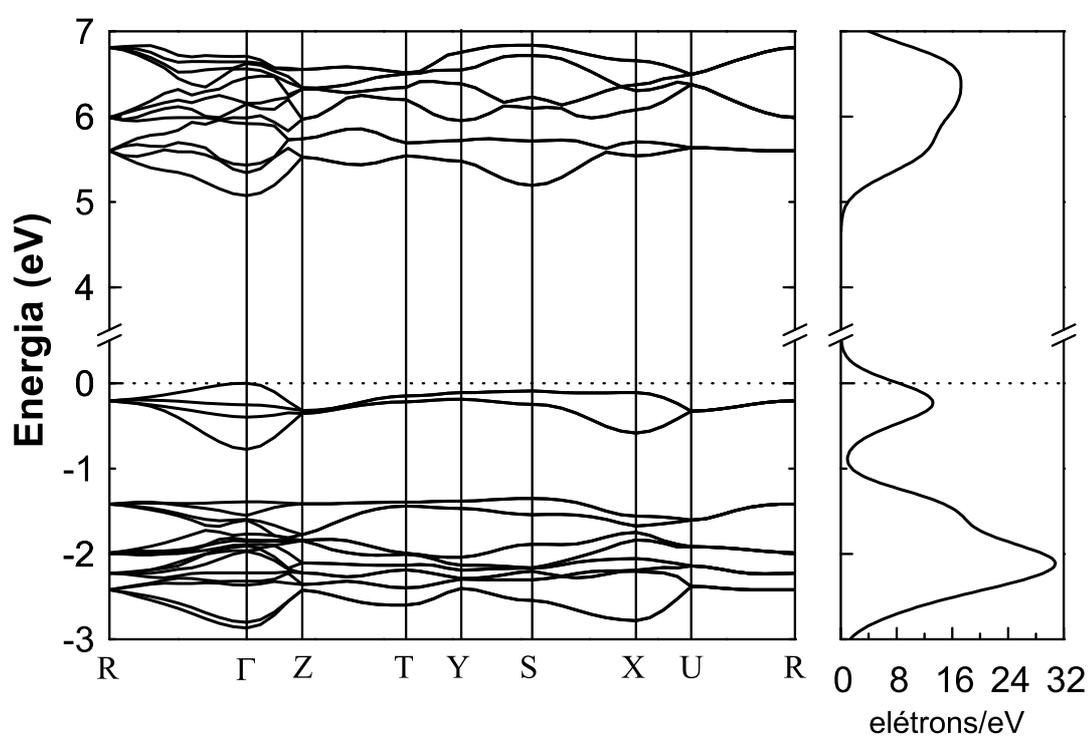


Figura 79: Estrutura de bandas de energia da vaterita calculada com o funcional PBE num intervalo de energia de -3 eV a 7 eV (lado esquerdo da figura) e densidade de estados total (lado direito da figura).

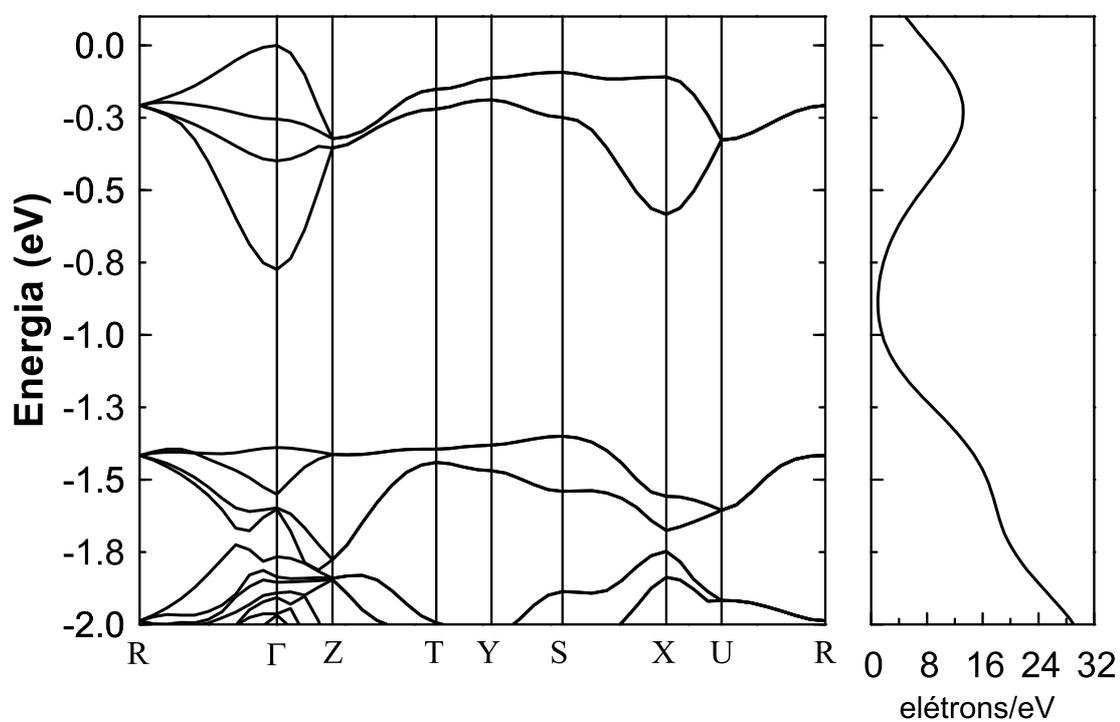


Figura 80: Banda de valência e densidade de estados total da vaterita para a aproximação PBE.

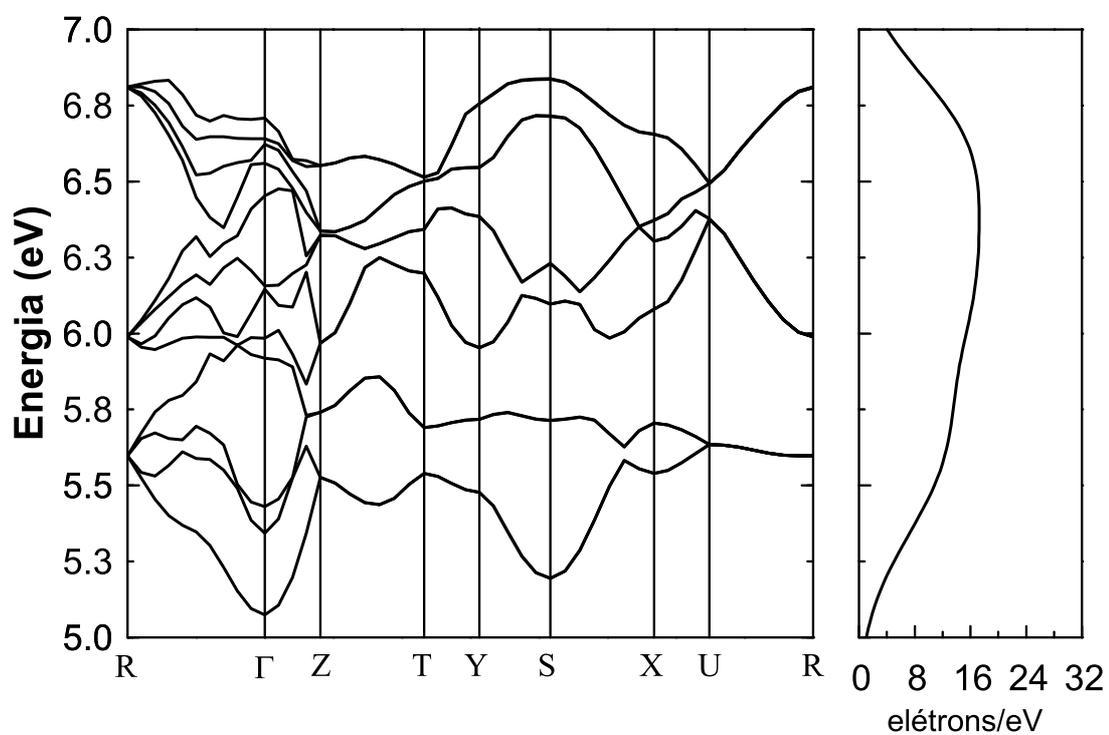


Figura 81: Banda de condução e densidade de estados total da vaterita para a aproximação PBE.

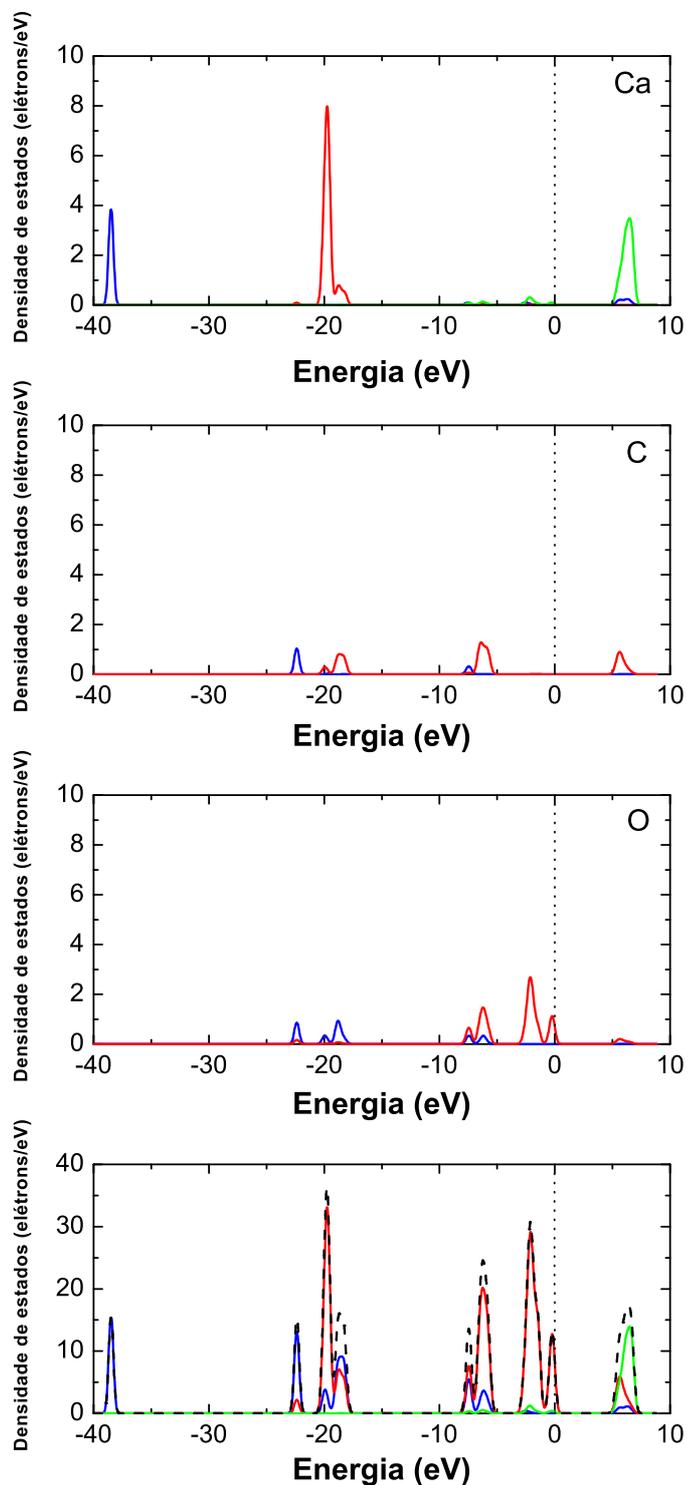


Figura 82: Densidade de estados parcial para o cálculo da vaterita na aproximação PBE para os orbitais  $s$  (linhas azuis),  $p$  (linhas vermelhas) e  $d$  (linhas verdes) por átomo, separadamente. O gráfico inferior nos mostra a densidade completa para todos os orbitais, além da densidade de estados total (linha preta tracejada).

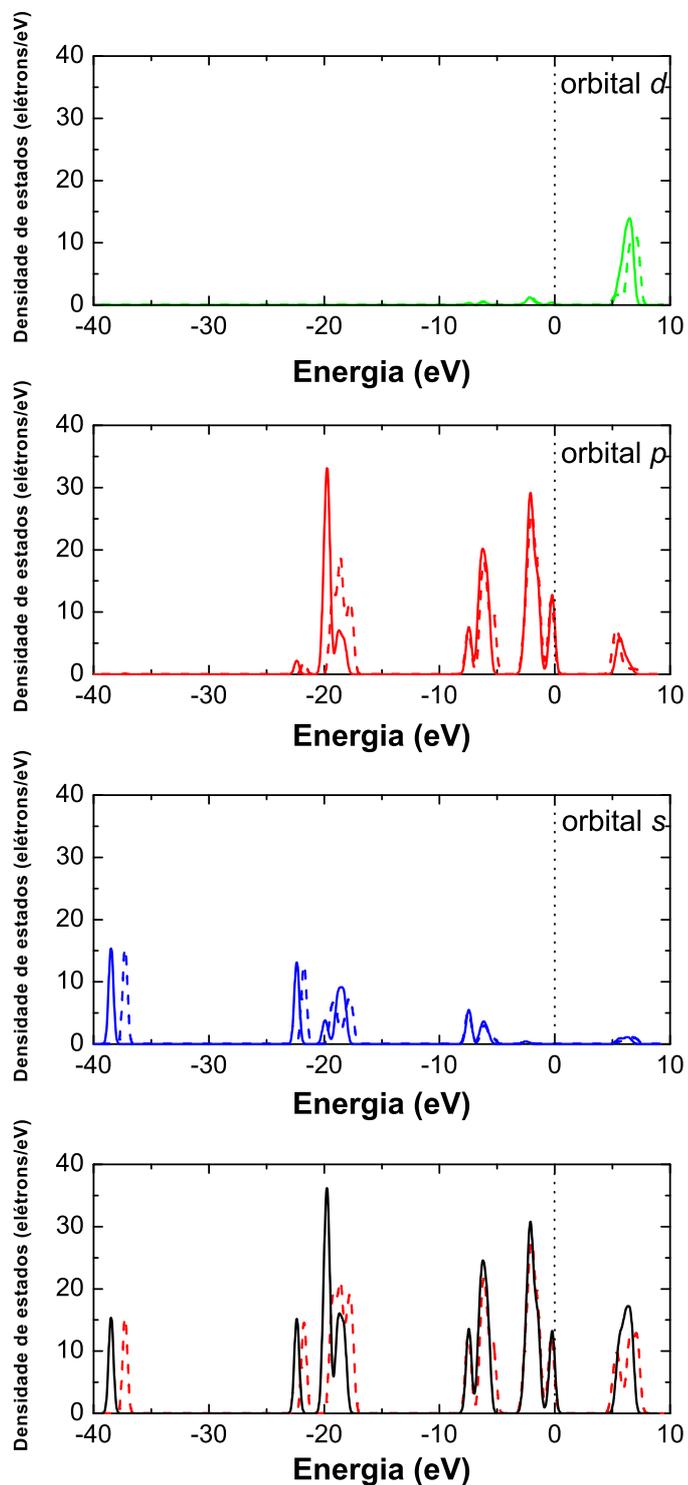


Figura 83: Comparação entre os resultados obtidos para a densidade de estados parcial da vaterita utilizando as duas aproximações em cada orbital. O gráfico inferior nos mostra a densidade completa total para os dois métodos LDA (linha vermelha tracejada) e PBE (linha preta sólida).

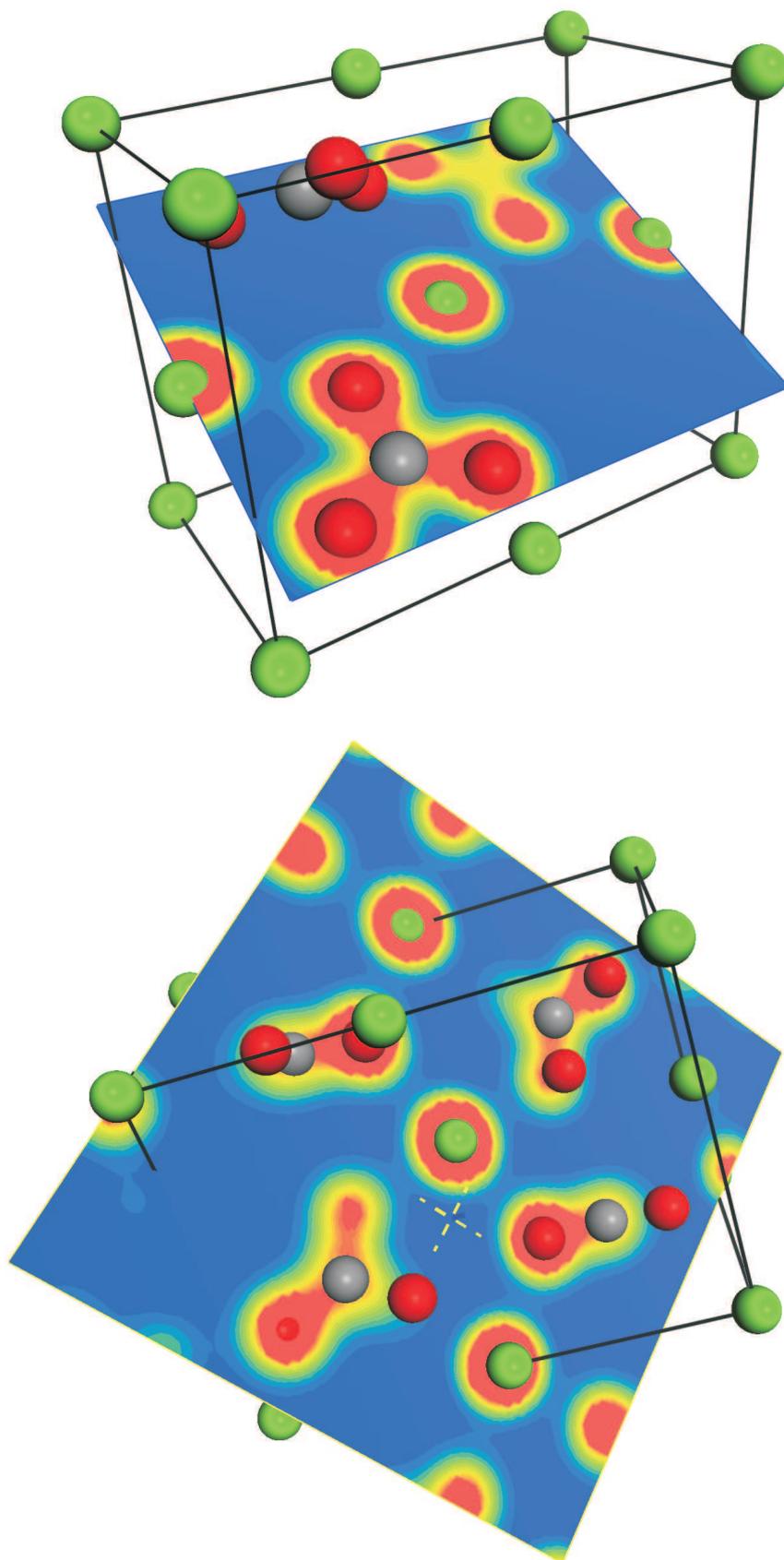


Figura 84: Planos de corte de densidade eletrônica calculados com o funcional PBE.

Os resultados revelam uma certa anisotropia, principalmente nos valores obtidos com a aproximação LDA. Considerando as curvas negligenciadas devido sua suavidade, podemos concluir que a vaterita é anisotrópica para o transporte de cargas. O maior valor em  $m_{h(\Gamma-R)}$  deve-se provavelmente da forte ligação iônica dos elétrons ao longo desta direção. Destacamos também que as aproximações LDA e GGA estimam valores muito próximos, se compararmos apenas as massas nas direções relacionadas ao ponto  $\Gamma$  do *gap* direto.

## 6.4 Propriedades Ópticas

O cálculo das propriedades eletrônicas foi implementado com os mesmos parâmetros do cálculo eletrônico. Aqui, apresentaremos propriedades como função dielétrica, absorção, reflectividade e condutividade ópticas, índice de refração do cristal e função perda de energia dos elétrons em três diferentes polarizações da radiação incidente e uma amostra policristalina (nenhuma direção precisa ser especificada. O campo elétrico é tomado como uma média totalmente isotrópica). A relação que caracteriza teoricamente cada uma dessas grandezas foi mencionada anteriormente, bem como seus significados experimentais.

### 6.4.1 Calcita

Na Figura 85 temos os resultados GGA da função dielétrica, parte real ( $\epsilon_1$ ) e imaginária ( $\epsilon_2$ ), para o  $\text{CaCO}_3$  calcita considerando a luz incidente polarizada ao longo de diferentes direções no cristal (100, 010, 001) e para uma amostra policristalina. Os resultados das partes real e complexa da função dielétrica são muito similares exceto para a direção de polarização 001 onde os picos para a região de baixas energias são mais acentuados e, conseqüentemente, menos intensos. As curvas de  $\epsilon_1$  possuem valores negativos num intervalo de energia que se estende de 7 eV a 7,6 eV, de 8,7 eV a 10 eV para todas as direções e de 12,8 eV a 13,7 eV para os resultados em 001 e policristalino.  $\epsilon_1$  alcança seu máximo em 6,5 eV, correspondendo a um comprimento de onda de aproximadamente 190 nm (região ultravioleta). Vale a pena lembramos que esses valores de energia devem ser maiores (e os comprimentos de onda menores) nos dados experimentais devido à característica de subestimar o valor da energia do *gap* no método DFT. Por outro lado, a parte imaginária ( $\epsilon_2$ ) da função dielétrica é dividida em duas regiões bem definidas (7 eV a 16 eV e 23 eV a 29 eV) onde seus picos estão relacionados com o coeficiente de absorção óptica, mostrado na Figura 86. A absorção óptica em todas as polarizações só possuem

significado na região entre 7 eV e 29 eV, saindo deste intervalo, o elétron se comporta como livre. O espectro de absorção é descrito por duas regiões bem definidas no intervalo de energia mencionado. No entanto, a região para baixas energias se divide em dois regimes: o primeiro, para energias abaixo de 6,2 eV, a absorção inicial de 5,5 eV é denominada pelas transições O-2*p* da banda de valência e C-2*p* da banda de condução. Para energias entre 6,2-6,4 eV, novas transições diretas aparecem envolvendo estados no ponto de simetria D nas bandas de valência e condução (ver Figura 87). O segundo regime de absorção está acima de 6,5 eV, onde as transições entre os estados *p* da banda de valência e Ca-3*d* prevalecem. As amostras nas direções 100 e 010 apresenta exatamente o mesmo espectro de absorção e a policristalina exibe o comportamento padrão do espectro com picos em 5,6 eV, 6,4 eV, 6,7 eV, 7,2 eV, 7,4 eV, 7,8 eV, 8,3 eV e 8,4 eV, todos relacionados (exceto pelo primeiro e segundo) a transições entre os orbitais  $p \rightarrow d$ .

Na Figura 88 apresentamos os resultados para a reflectividade, que em geral é pequena, chegando a um valor máximo de 0,046 para as polarizações 100 e 010. A condutividade óptica e a função perda são apresentados nas Figuras 89 e 90, respectivamente. A parte real da condutividade óptica representa a parte imaginária da função dielétrica. Também possui duas regiões bem definidas, que são praticamente iguais em todas as polarizações no intervalo de energia maior que 23 eV, e apresenta algumas diferenças nas intensidades dos picos para diferentes polarizações no intervalo de energia entre 5-16 eV, com pico máximo localizado próximo a 7 eV, exceto na polarização 001. A função perda, por sua vez, é sensível à polarização incidente para a região de baixas energias, tendo máximo mais intenso em torno de 29 eV ao longo das três direções e também da amostra policristalina. Para energias menores que 6 eV e maiores que 30 eV, sua intensidade é desprezível. A última propriedade óptica que queremos destacar é o índice de refração do cristal de calcita, Figura 91. O espectro que apresenta diferenças significativas é obtido com a luz polarizada na direção 001. O valor máximo encontrado para a refração foi de 1,55 para as polarizações 100 e 010.

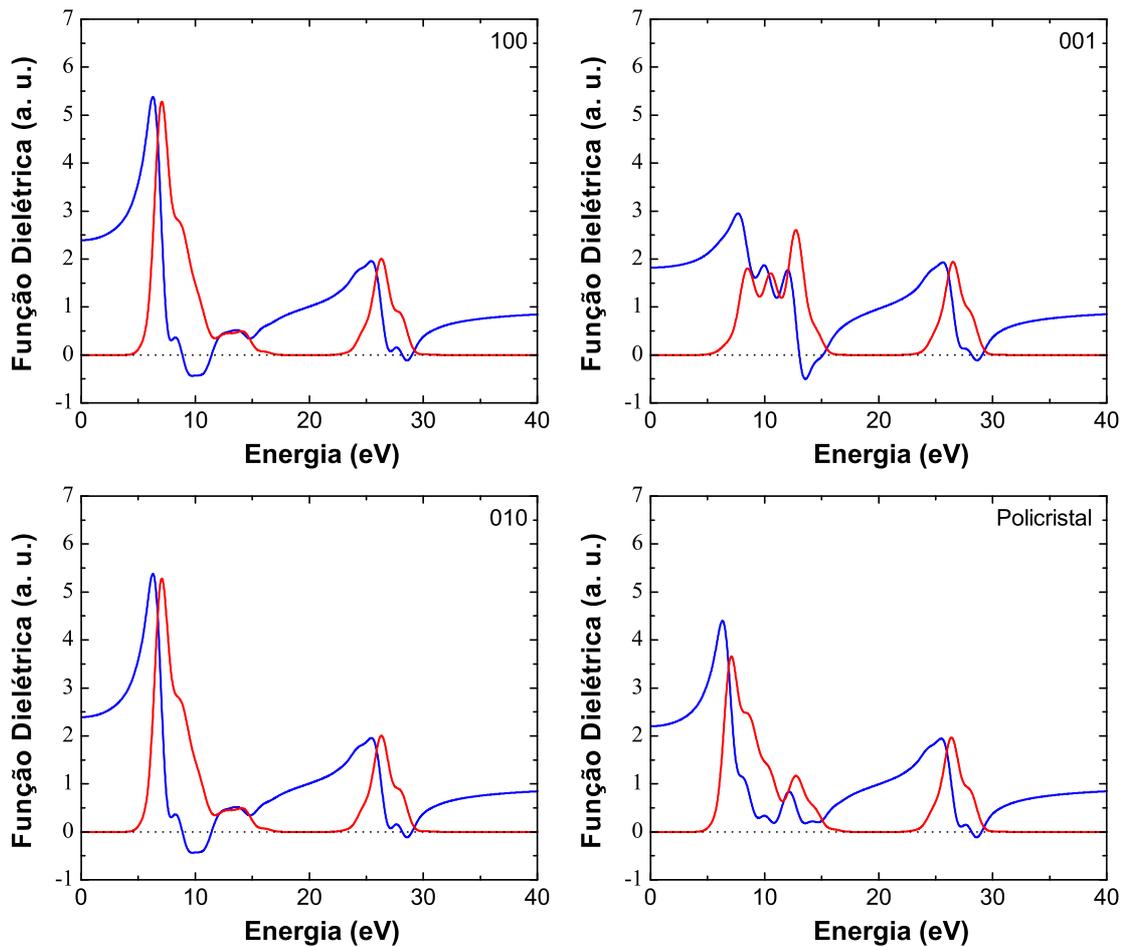


Figura 85: Função dielétrica, parte real (linha em azul) e imaginária (linha em vermelho), da calcita considerando a radiação incidente polarizada nas direções 100, 010, 001 e uma amostra policristalina. Os resultados foram obtidos usando a aproximação GGA.

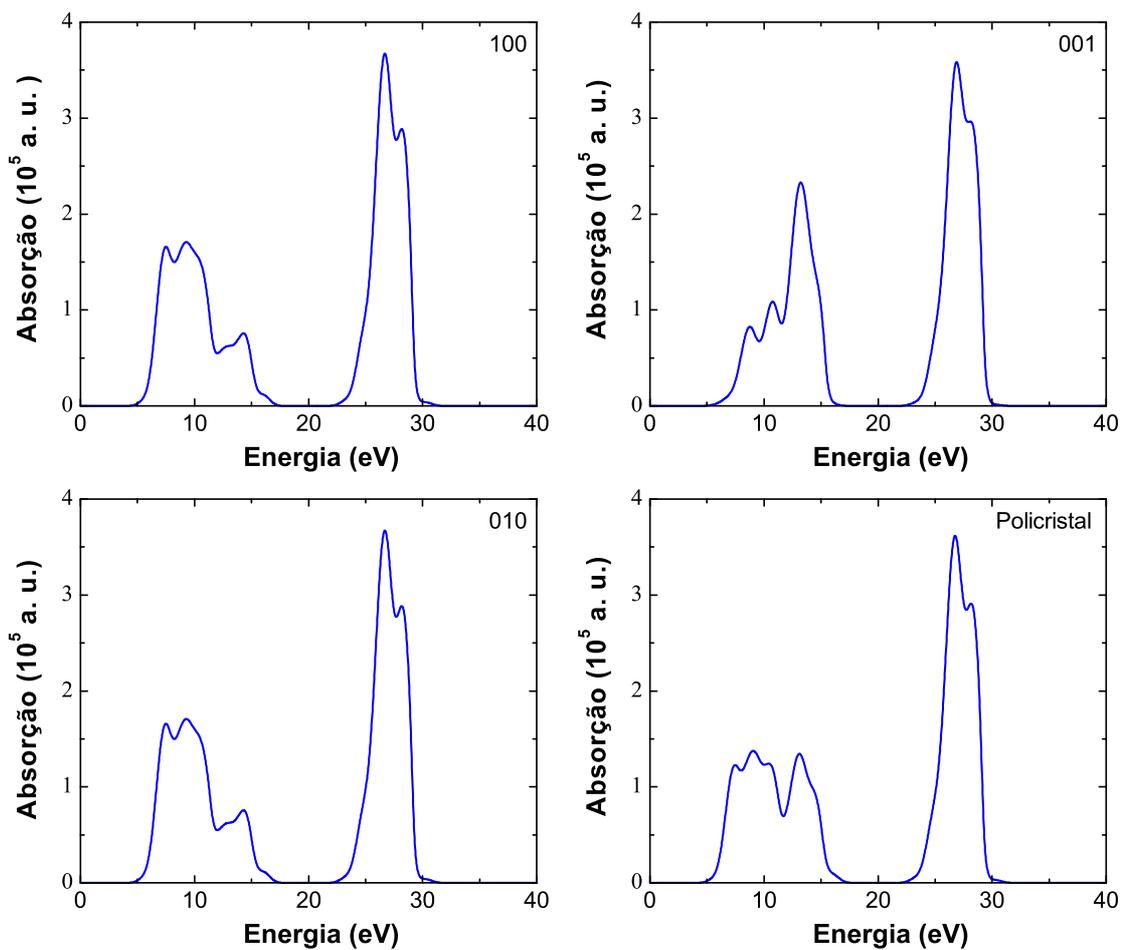


Figura 86: Absorção óptica da calcita considerando a radiação incidente polarizada nas direções 100, 010, 001 e uma amostra policristalina. Os resultados foram obtidos usando a aproximação GGA.

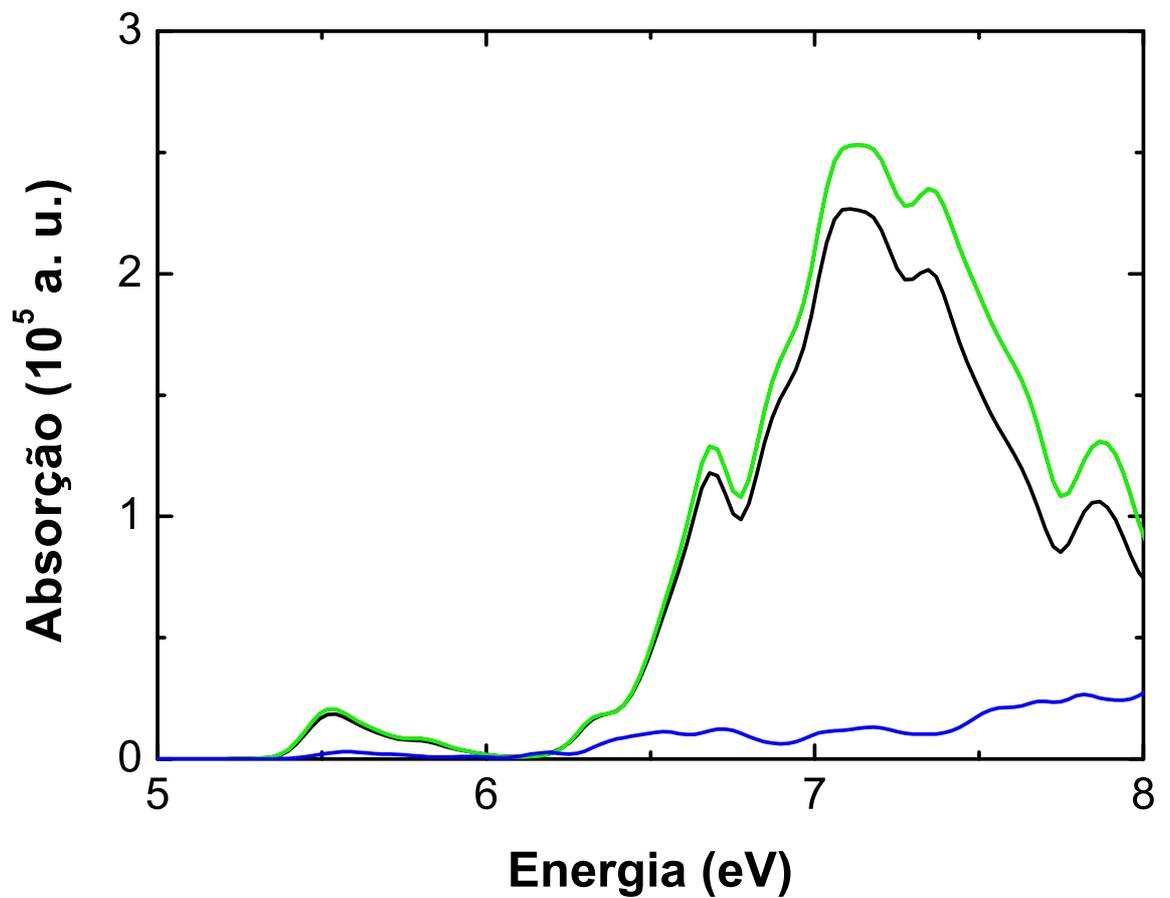


Figura 87: Absorção óptica da calcita para um intervalo de energia reduzido, 5-8 eV, considerando a uma amostra policristalina (linha preta), 100 (linha vermelha), 010 (linha verde) e 001 (linha azul). Os picos para uma amostra policristalina e com radiação incidente 100 coincidem exatamente. Os resultados foram obtidos usando a aproximação GGA.

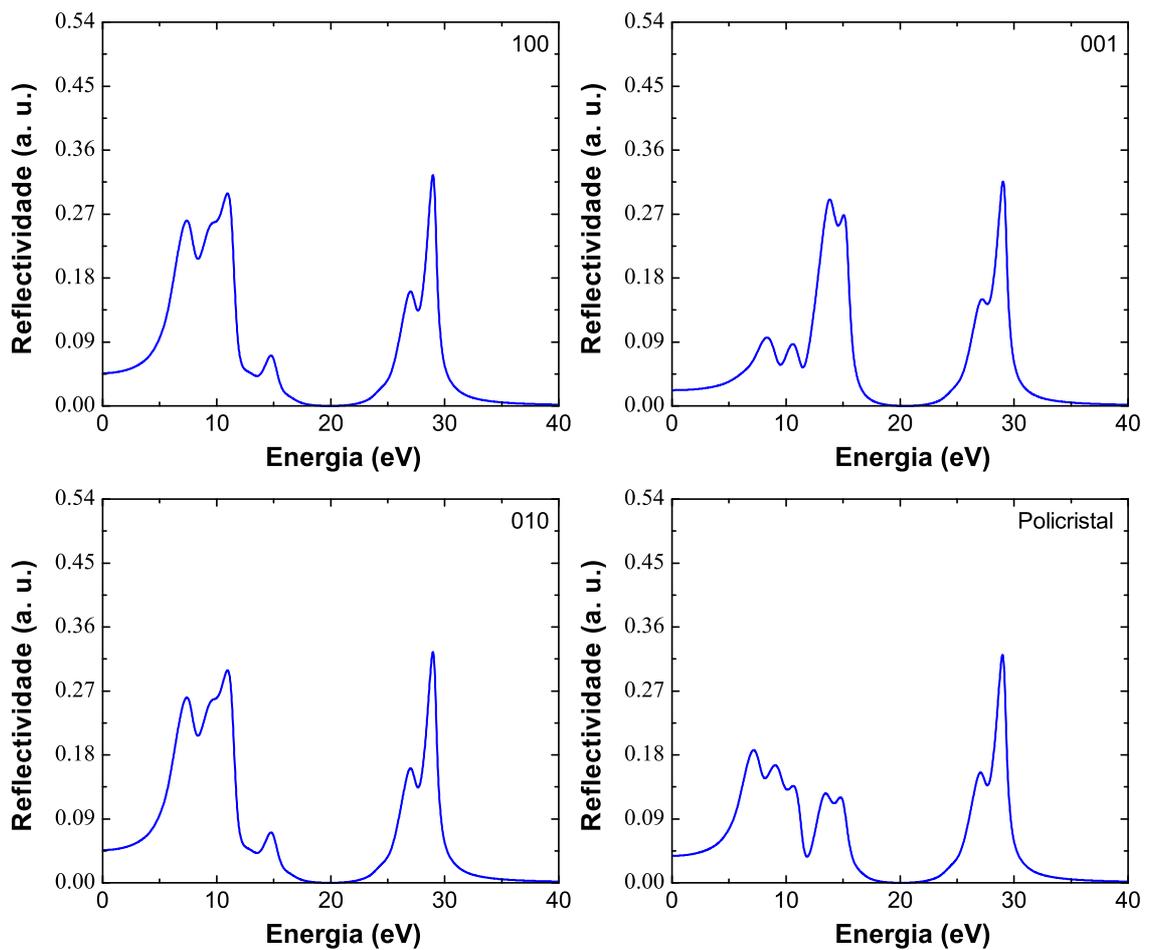


Figura 88: Reflectividade do cristal de calcita considerando a radiação incidente polarizada nas direções 100, 010, 001 e uma amostra policristalina. Os resultados foram obtidos usando a aproximação GGA.

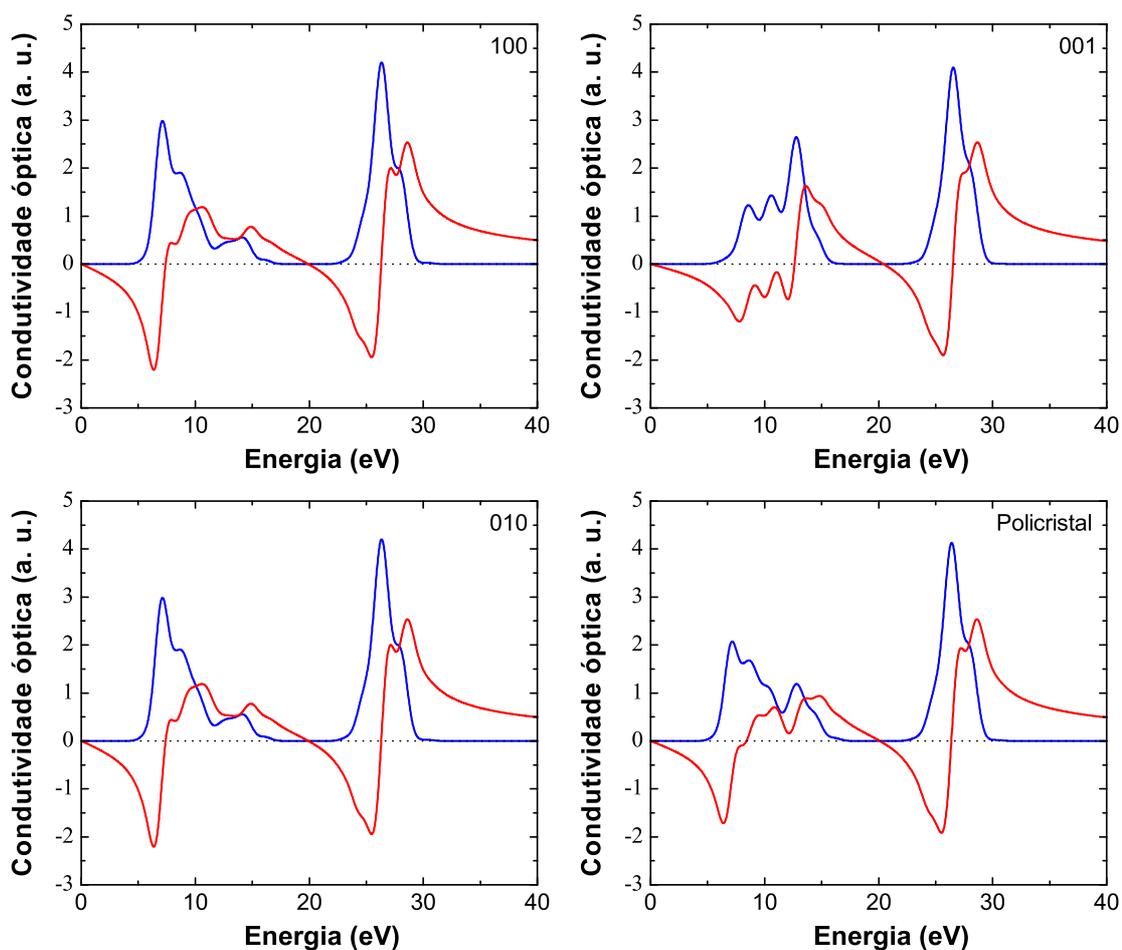


Figura 89: Condutividade óptica, parte real (linha em azul) e imaginária (linha em vermelho), da calcita considerando a radiação incidente polarizada nas direções 100, 010, 001 e uma amostra policristalina. Os resultados foram obtidos usando a aproximação GGA.

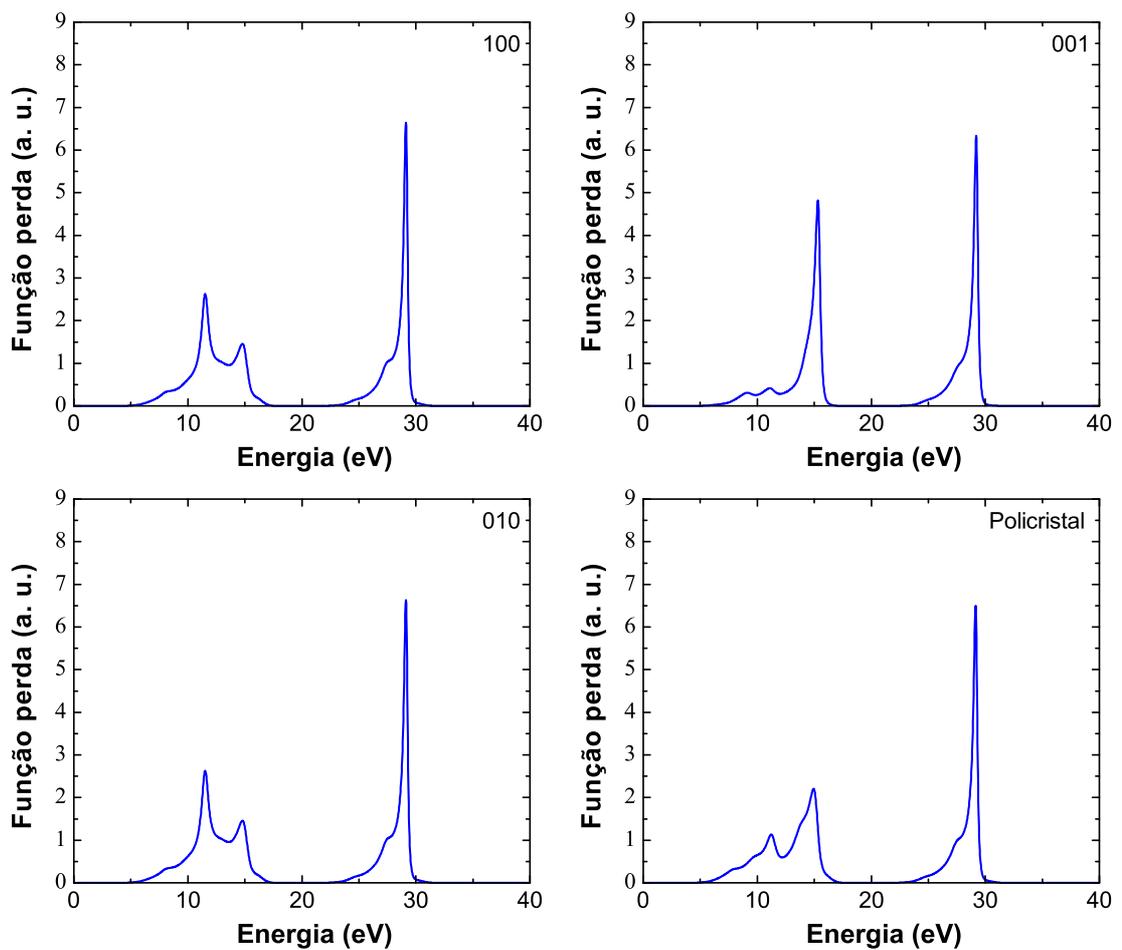


Figura 90: Função perda para a calcita considerando a radiação incidente polarizada nas direções 100, 010, 001 e uma amostra policristalina. Os resultados foram obtidos usando a aproximação GGA.

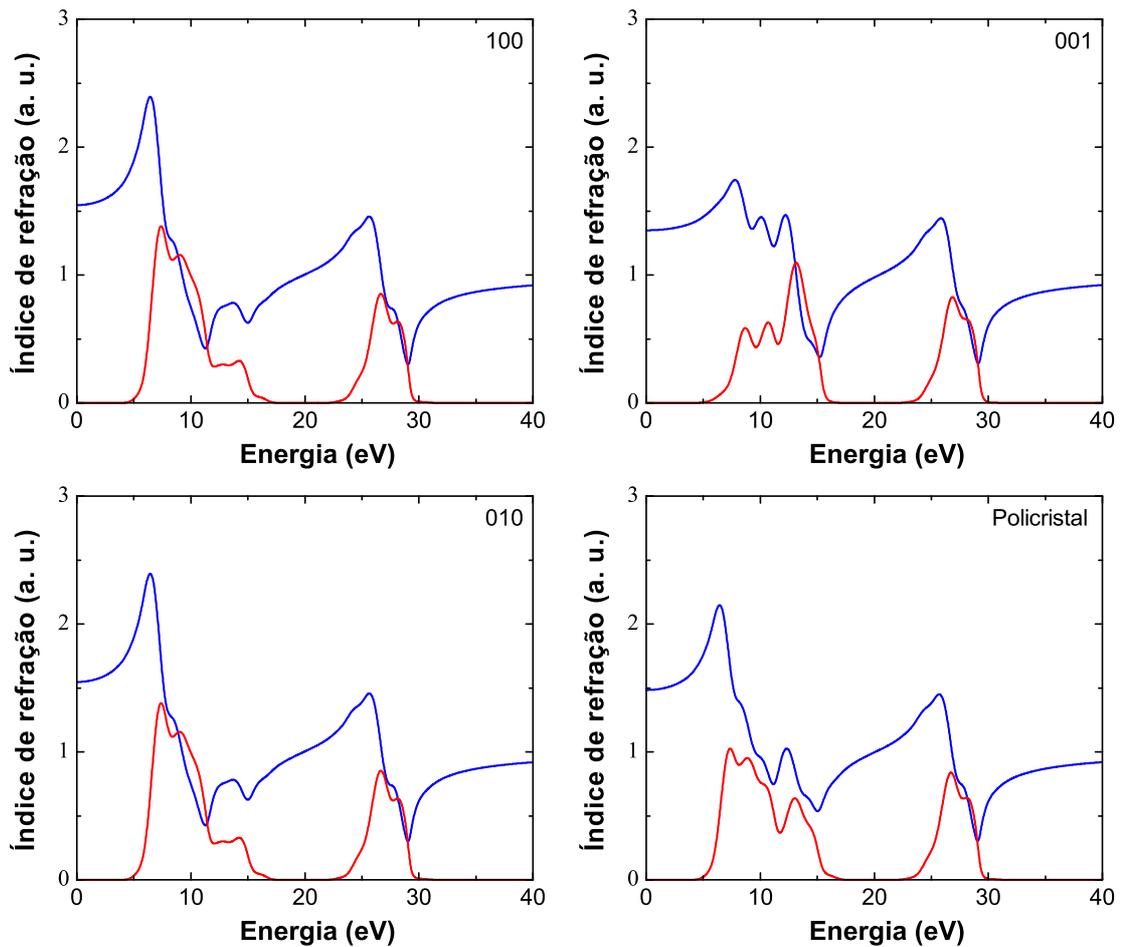


Figura 91: Índices de refração,  $n$  (linha em azul) e  $k$  (linha em vermelho), da calcita considerando a radiação incidente polarizada nas direções 100, 010, 001 e uma amostra policristalina. Os resultados foram obtidos usando a aproximação GGA.

### 6.4.2 Aragonita

Calculamos as propriedades ópticas da aragonita, considerando as mesmas direções de polarização e uma amostra policristalina. Os vetores de polarização são caracterizados pelo alinhamento deles com relação as direções dos eixos do cristal. Todos os resultados aqui apresentados foram obtidos através da aproximação GGA-PBE. A Figura 92 nos mostra o resultado obtido para a absorção óptica. A intensidade de absorção não é muito pronunciada para energias abaixo de 6 eV. Os picos mais presentes nesta região, 4,72 eV, 5,02 eV e 5,39 eV estão relacionados com as transições de dipolo  $p - p$ . Os picos menores são causados pelas transições envolvendo estados tipo  $p$  na banda de valência e estados na banda de condução que apresentam uma pequena contribuição dos estados Ca-3d misturados com um caráter dominante O-2p. Para energias maiores que 6,0 eV, nós presenciamos um novo regime de absorção relacionado com a transição  $p - d$ , com picos mais pronunciados em 7,13 eV, 7,29 eV e 7,52 eV para todas as polarizações, Figura 93.

A parte real da função dielétrica,  $\epsilon_1$ , apresenta um valor de 2,09 para as polarizações 100 e 001, possuindo um comportamento comum com exceção da amostra 010 onde os picos se apresentam com menor intensidade. Já a parte imaginária da função dielétrica apresenta picos mais acentuados próximos a 7,0 eV (região de baixas energias) e um pico menor em 26,0 eV (para a região de altas energias) Figura 94. O valor máximo da refletividade para um cristal de aragonita é 0,033, obtido através da luz polarizada na direção 001 e 100, Figura 95. A parte real da condutividade óptica apresenta picos idênticos localizados próximo a 26,0 eV para todas as direções de luz incidente, e para a região de baixas energias destacamos dois picos cujas intensidades são sensíveis a polarização, como mostra a Figura 96. O mesmo comportamento é observado nos resultados para a função perda de energia, onde o pico de maior intensidade está a 10 eV para a polarização 001, Figura 97. O índice de refração, Figura 98, apresenta um espectro similar para as polarizações 100 e 001 com valor máximo de 1,45.

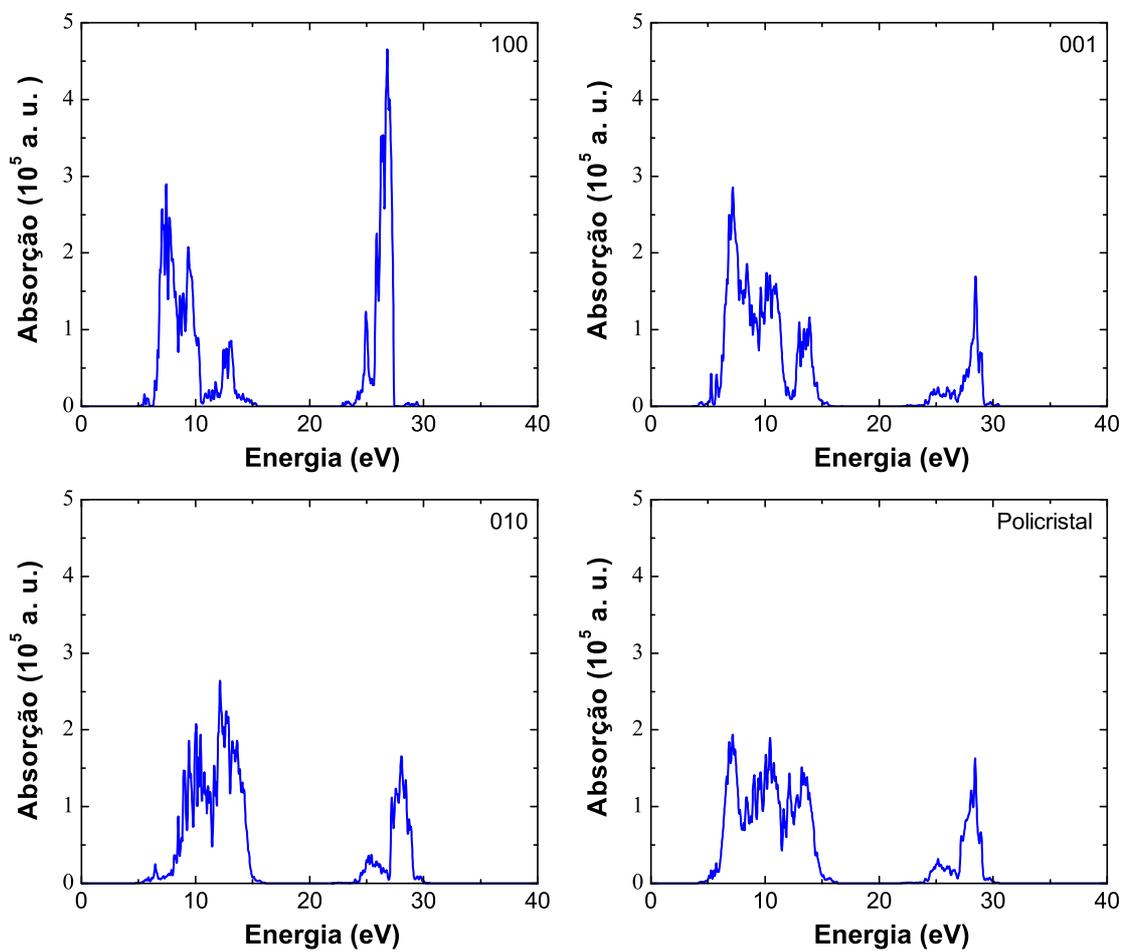


Figura 92: Absorção óptica da aragonita considerando a radiação incidente polarizada nas direções 100, 010, 001 e uma amostra policristalina.

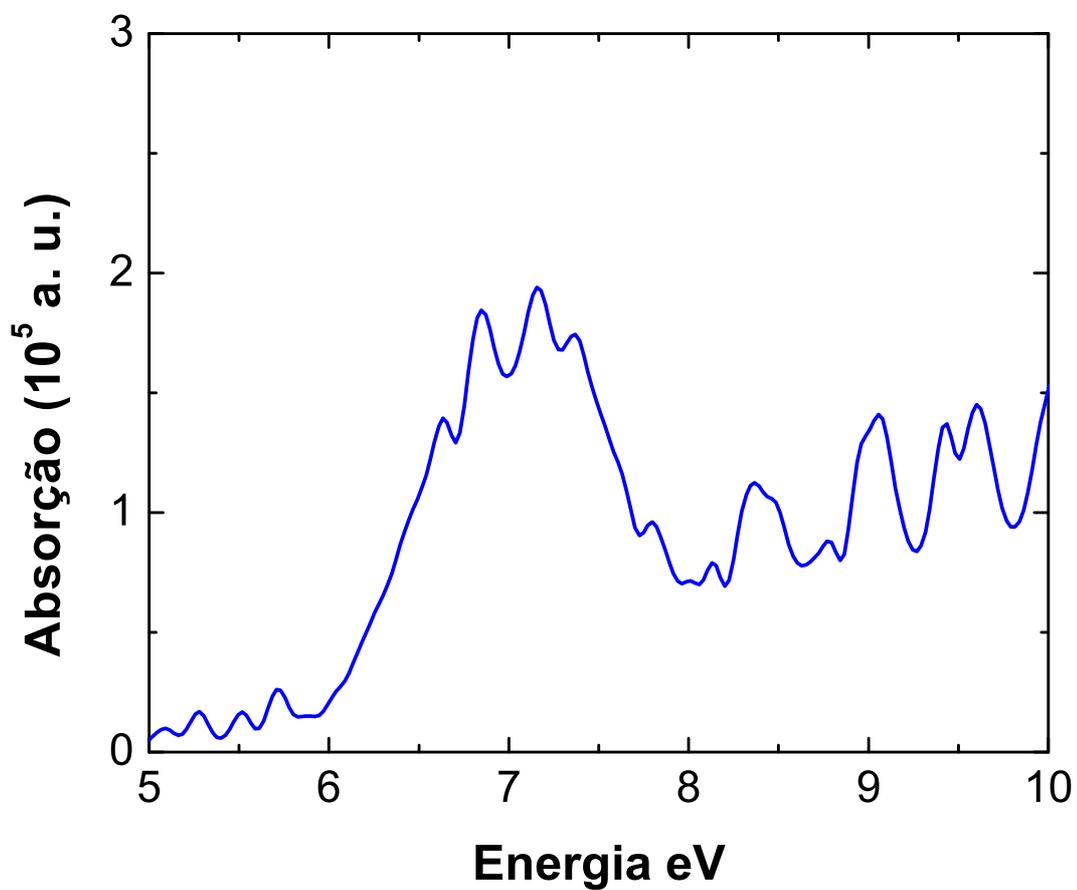


Figura 93: Absorção óptica da aragonita num regime de energia reduzido, 5-10 eV, considerando a uma amostra policristalina.

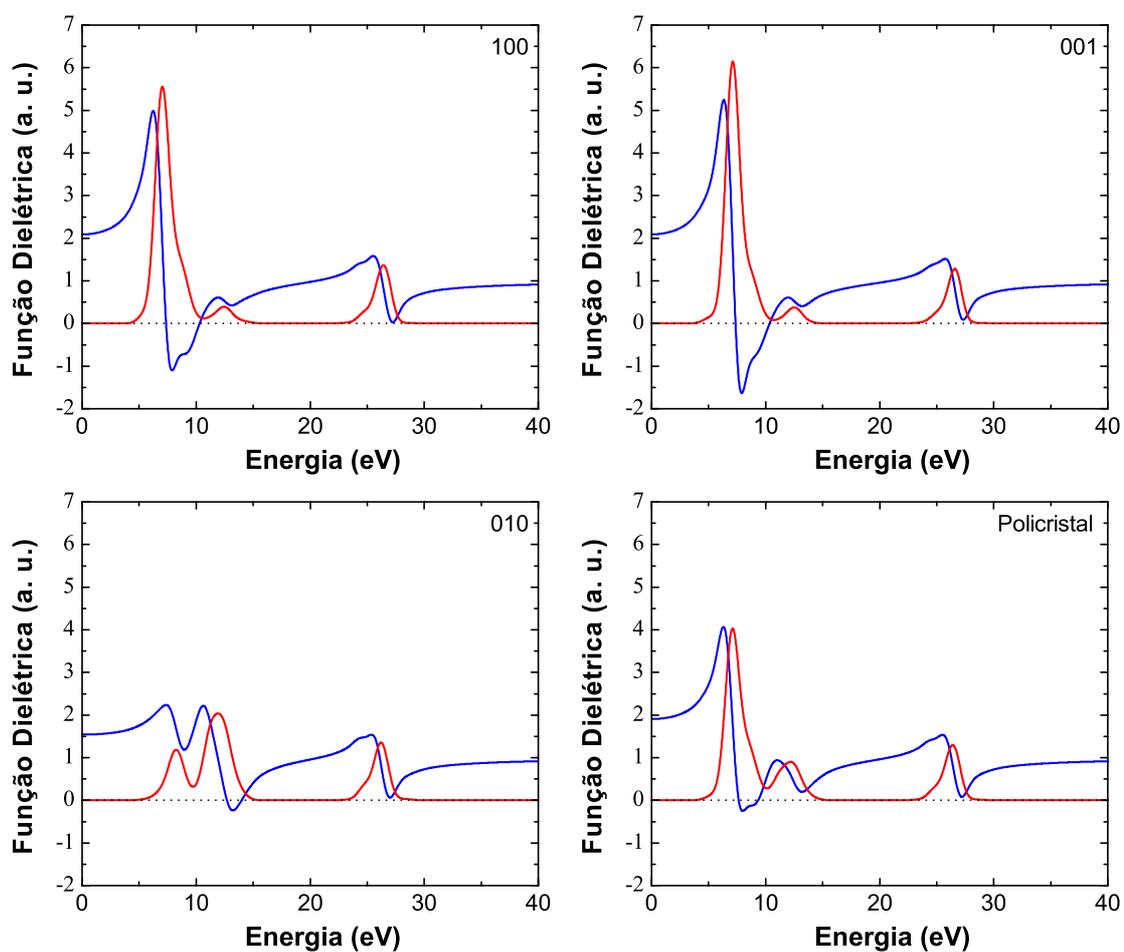


Figura 94: Função dielétrica, parte real (linha em azul) e imaginária (linha em vermelho), da aragonita considerando a radiação incidente polarizada nas direções 100, 010, 001 e uma amostra policristalina. Os resultados foram obtidos usando a aproximação GGA.

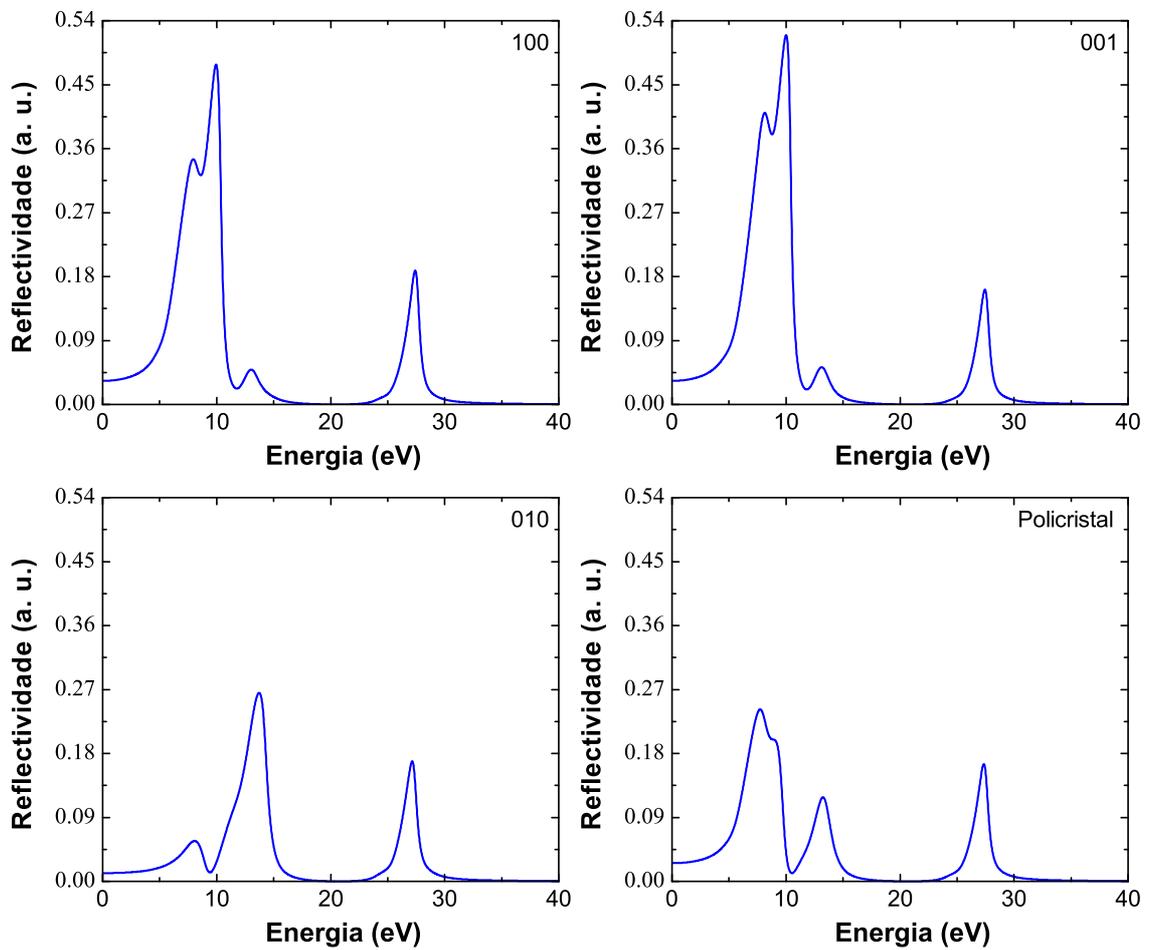


Figura 95: Reflectividade do cristal de aragonita considerando a radiação incidente polarizada nas direções 100, 010, 001 e uma amostra policristalina. Os resultados foram obtidos usando a aproximação GGA.

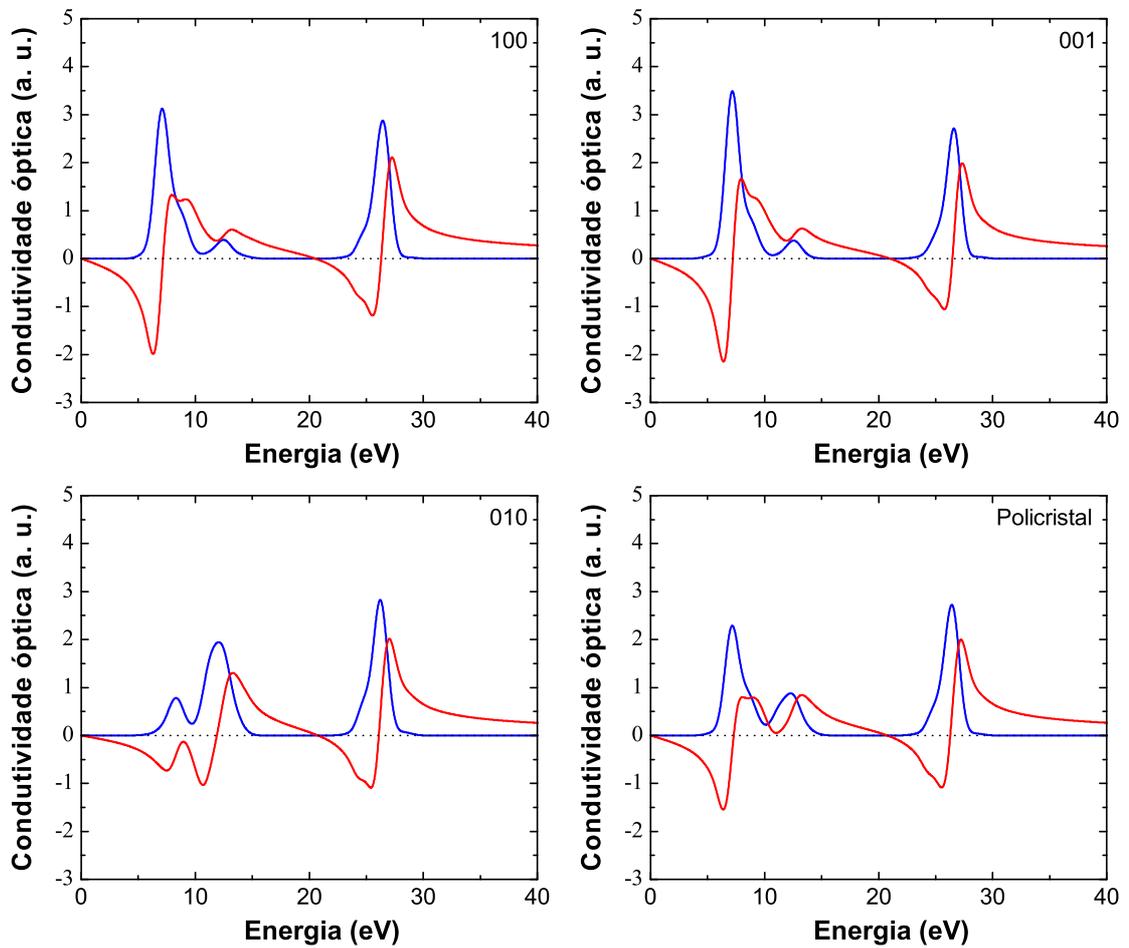


Figura 96: Condutividade óptica, parte real (linha em azul) e imaginária (linha em vermelho), da aragonita considerando a radiação incidente polarizada nas direções 100, 010, 001 e uma amostra policristalina. Os resultados foram obtidos usando a aproximação GGA.

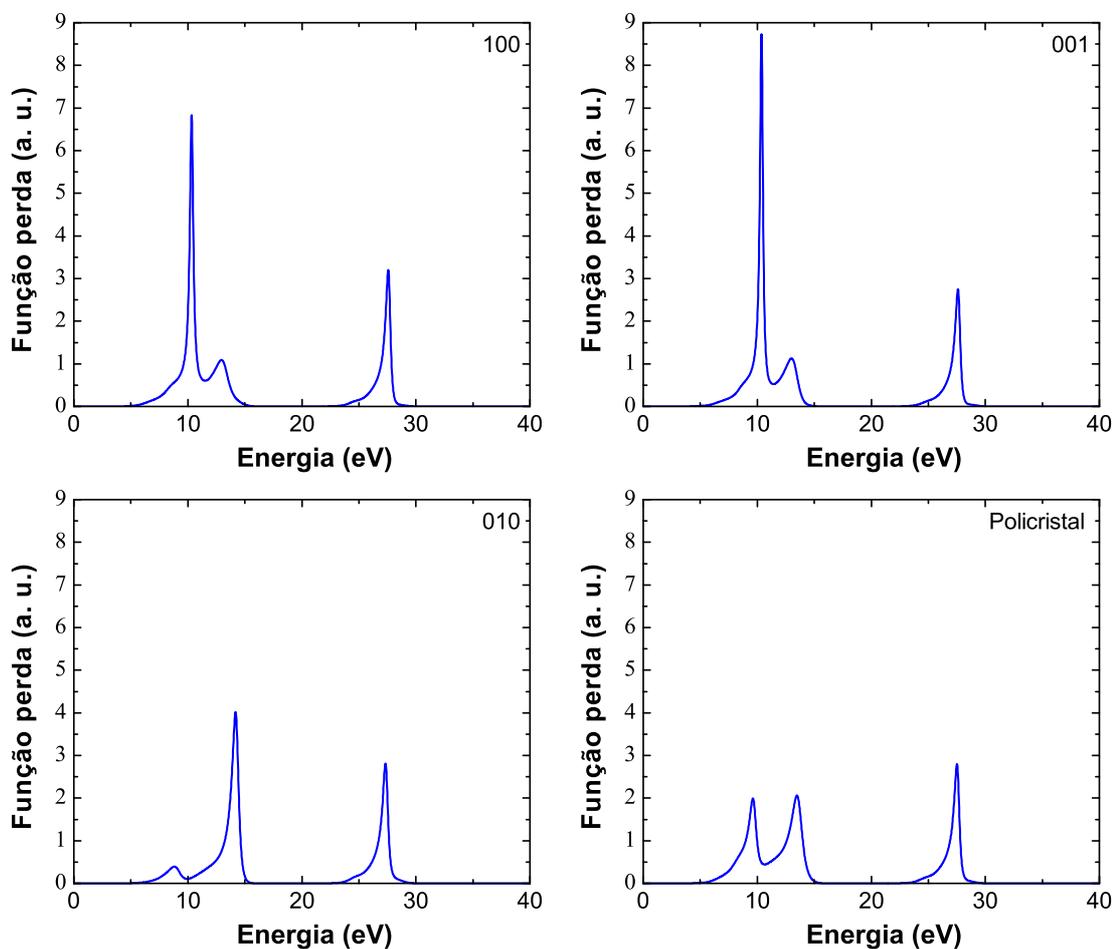


Figura 97: Função perda para a aragonita considerando a radiação incidente polarizada nas direções 100, 010, 001 e uma amostra policristalina. Os resultados foram obtidos usando a aproximação GGA.

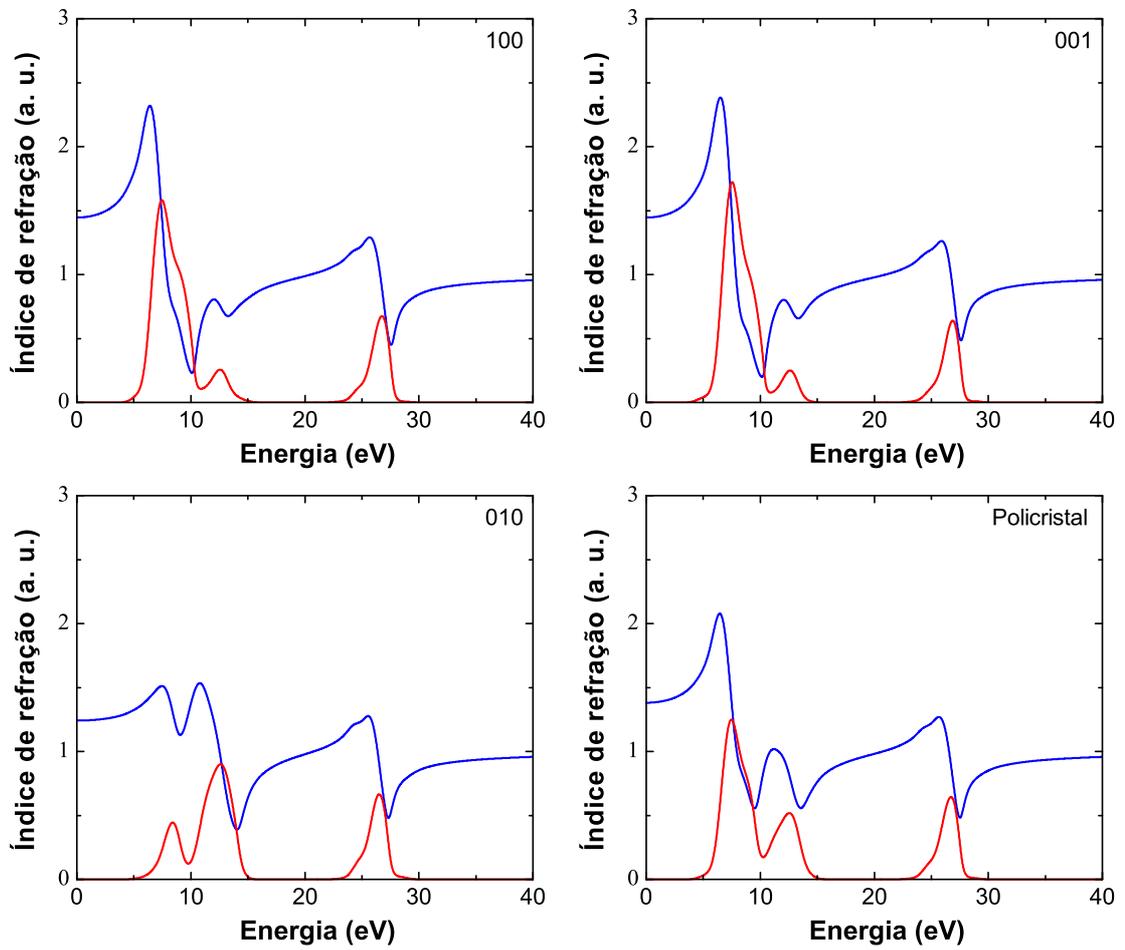


Figura 98: Índices de refração,  $n$  (linha em azul) e  $k$  (linha em vermelho), da aragonita considerando a radiação incidente polarizada nas direções 100, 010, 001 e uma amostra policristalina. Os resultados foram obtidos usando a aproximação GGA.

### 6.4.3 Vaterita

A absorção óptica da vaterita nas polarizações 100, 010, 001 e para uma amostra policristalina são expressos na Figura 99. A intensidade de absorção é muito fraca para o regime de energia abaixo de 6,0 eV devido, como já falamos para o caso da aragonita, as transições de primeira ordem  $p - p$ . Para energias maiores, destacamos uma nova região de absorção relacionada com as transições  $p - d$ . Podemos então distinguir o regime de baixas energias em duas regiões: a primeira, para energias abaixo de 6,0 eV, mostrado no *inset* da Figura 100 onde a absorção tem início em 5,0 eV e é dominada pelas transições principalmente entre  $O-2p$  da banda de valência e  $C-2p$  da banda de condução. Acima de 6,0 eV, com transições entre os estados de valência  $p$  e o estado relacionado com  $Ca-3d$ , que possui os picos mais pronunciados em 6,5 eV, 6,66 eV, 6,98 eV, 7,18 eV, 7,48 eV e 7,85 eV para todas as polarizações.

A parte real da função dielétrica,  $\epsilon_1$ , apresenta valores negativos para energias entre 6,1-8,3 eV, 11,4-13,3 eV e 25,5-26,8 eV. A parte imaginária, por sua vez, apresenta picos mais acentuados próximos a 7,0 eV (região de baixas energias) e um pico de menor intensidade em 26,0 eV (região de altas energias). Todos esses resultados, observados nas três polarizações e na amostra policristalina, Figura 101. O valor máximo da reflectividade para um cristal de vaterita é 0,027 obtido através da luz polarizada na direção 001, Figura 102. Neste mesmo espectro obtivemos um pico diferenciado próximo a 10 eV cuja intensidade é muita alta quando comparada as outras direções e aos outro polimorfos.

A parte real da condutividade óptica apresenta pico de maior intensidade (7,3 eV) na região de baixas energias para polarização 001 enquanto os outros resultados apresentam picos mais intensos localizados na região de altas energias ( $\sim 26,8$  eV) Figura 103. A função perda, mostrada na Figura 104, apresenta um espectro similar para as polarizações 100, 010 e a policristalina. Para o polarização 001 o pico em 10,0 eV apresenta uma intensidade muito maior que na outras direções. Por último, nos gráficos relacionados ao índice de refração do cristal de vaterita, Figura 91, todos os resultados apresentam comportamentos homogêneo. O valor máximo encontrado para o índice de refração foi de 1,40 para a polarização 001.

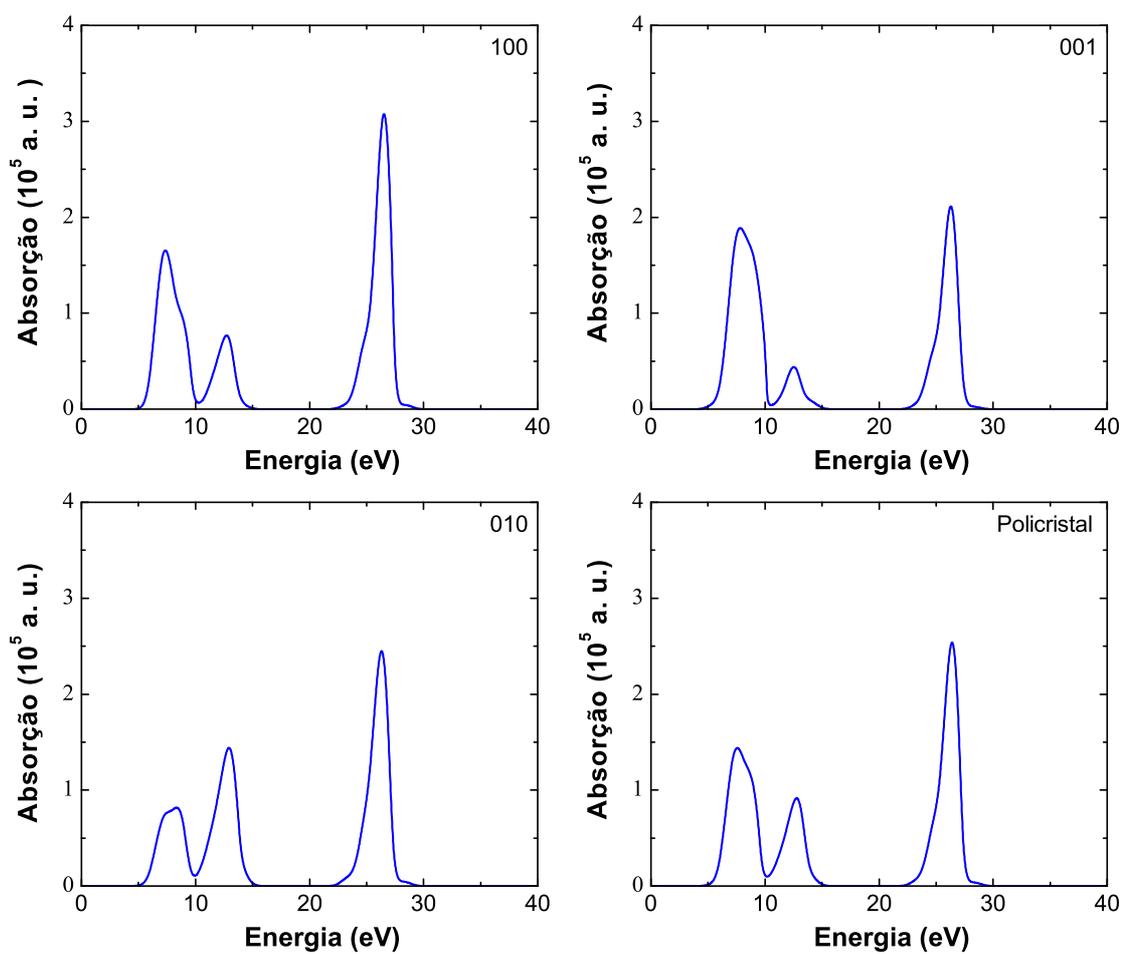


Figura 99: Absorção óptica da vaterita considerando a radiação incidente polarizada nas direções 100, 010, 001 e uma amostra policristalina.

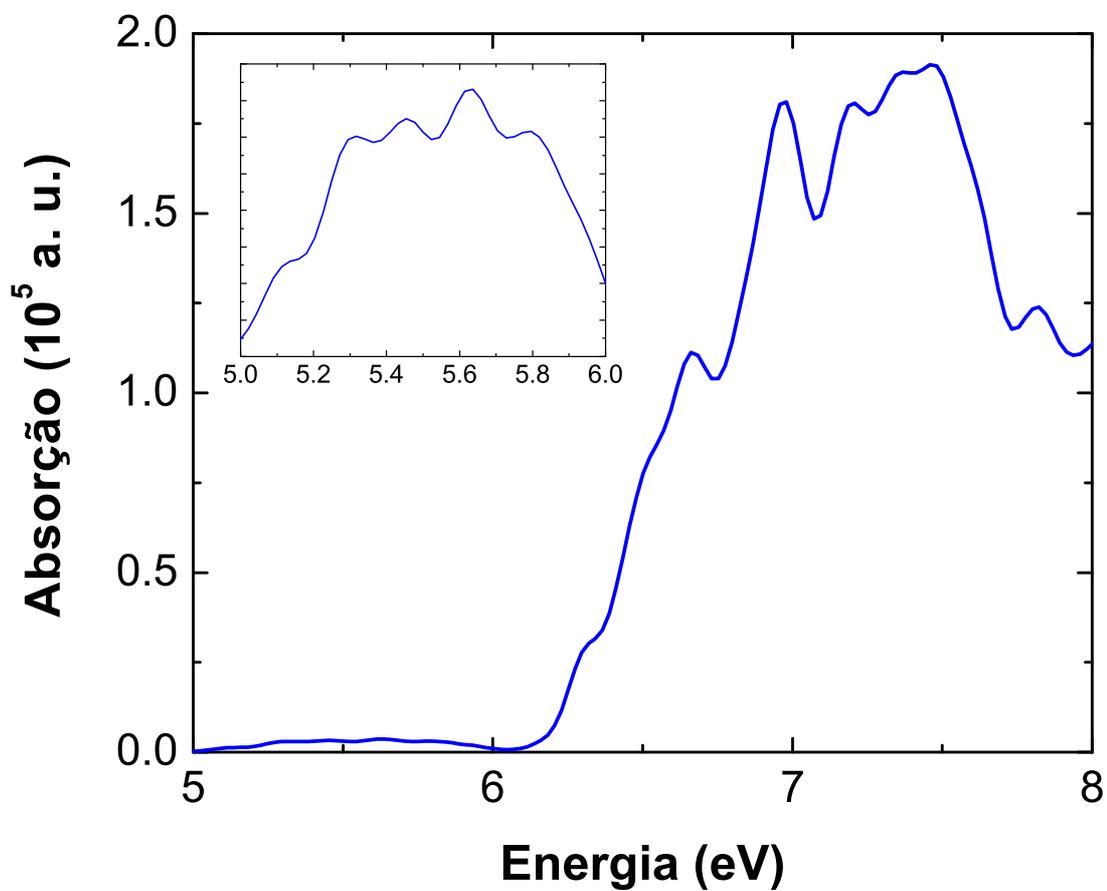


Figura 100: Absorção óptica da vaterita num regime de energia reduzido, 5-8 eV, considerando uma amostra policristalina.

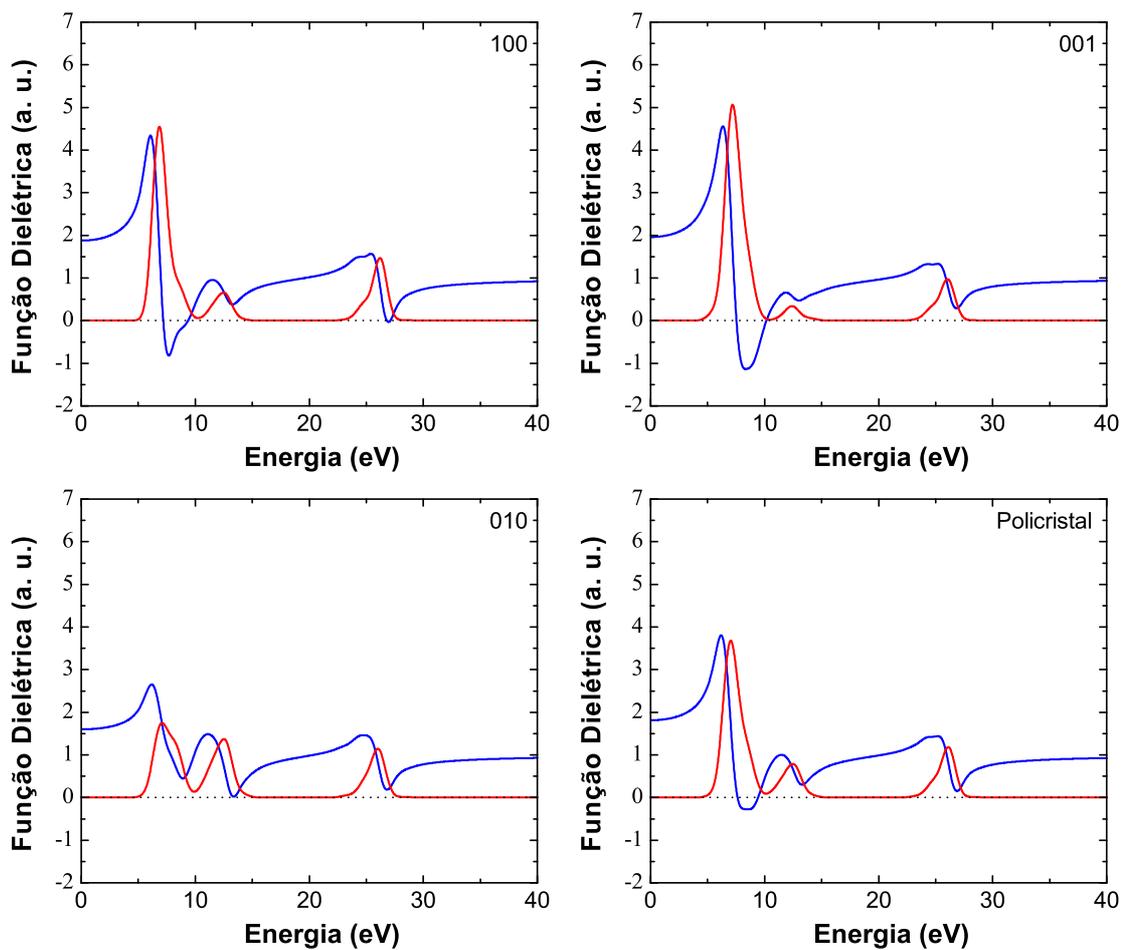


Figura 101: Função dielétrica, parte real (linha em azul) e imaginária (linha em vermelho), da vaterita considerando a radiação incidente polarizada nas direções 100, 010, 001 e uma amostra policristalina. Os resultados foram obtidos usando a aproximação GGA.

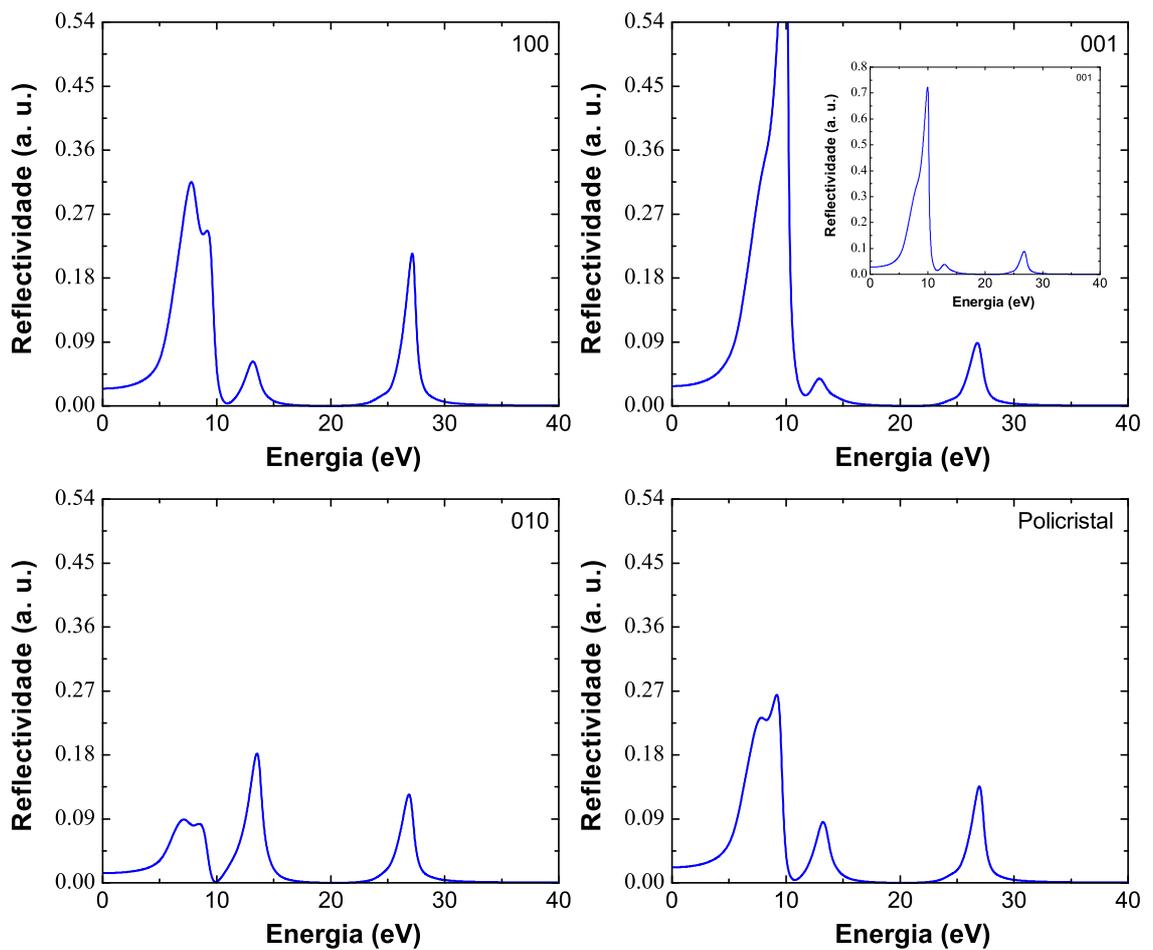


Figura 102: Reflectividade do cristal de vaterita considerando a radiação incidente polarizada nas direções 100, 010, 001 e uma amostra policristalina. Os resultados foram obtidos usando a aproximação GGA.

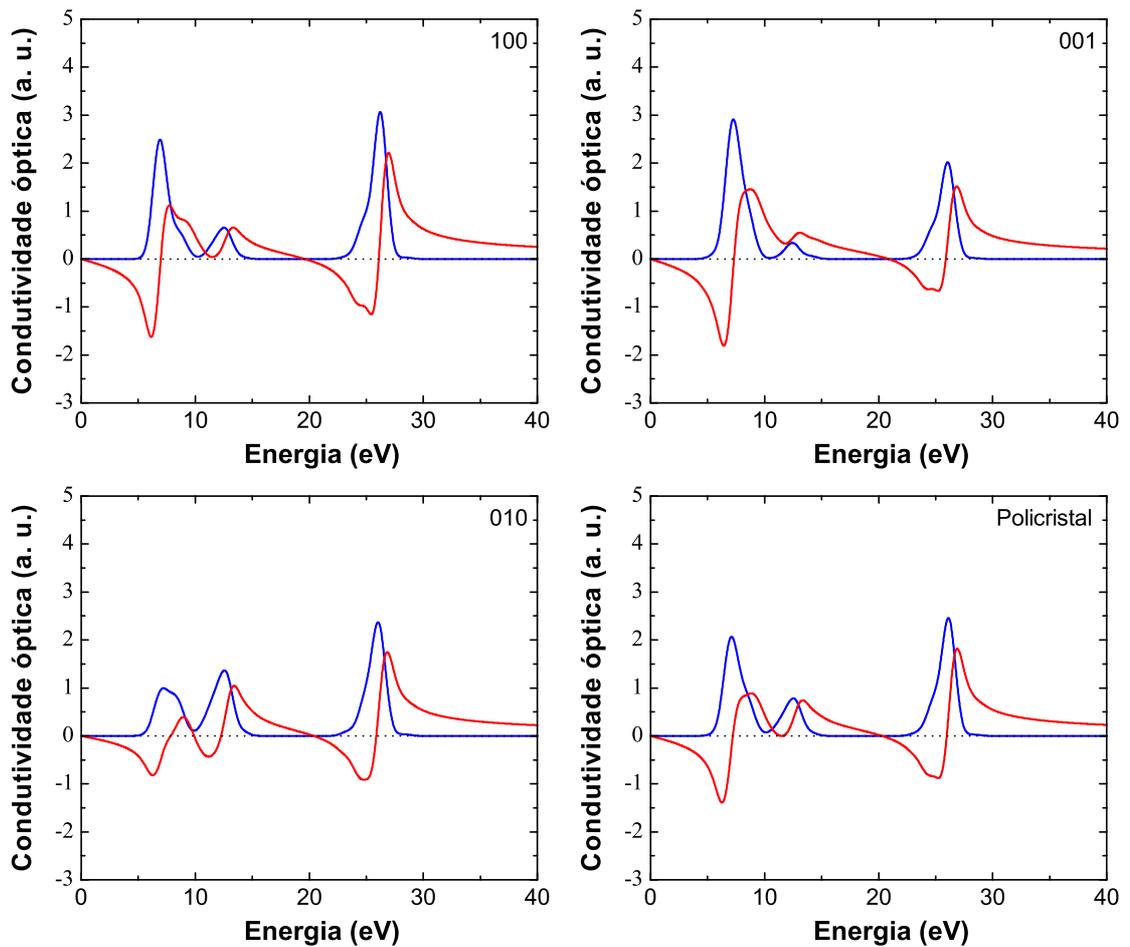


Figura 103: Condutividade do cristal de vaterita considerando a radiação incidente polarizada nas direções 100, 010, 001 e uma amostra policristalina. Os resultados foram obtidos usando a aproximação GGA.

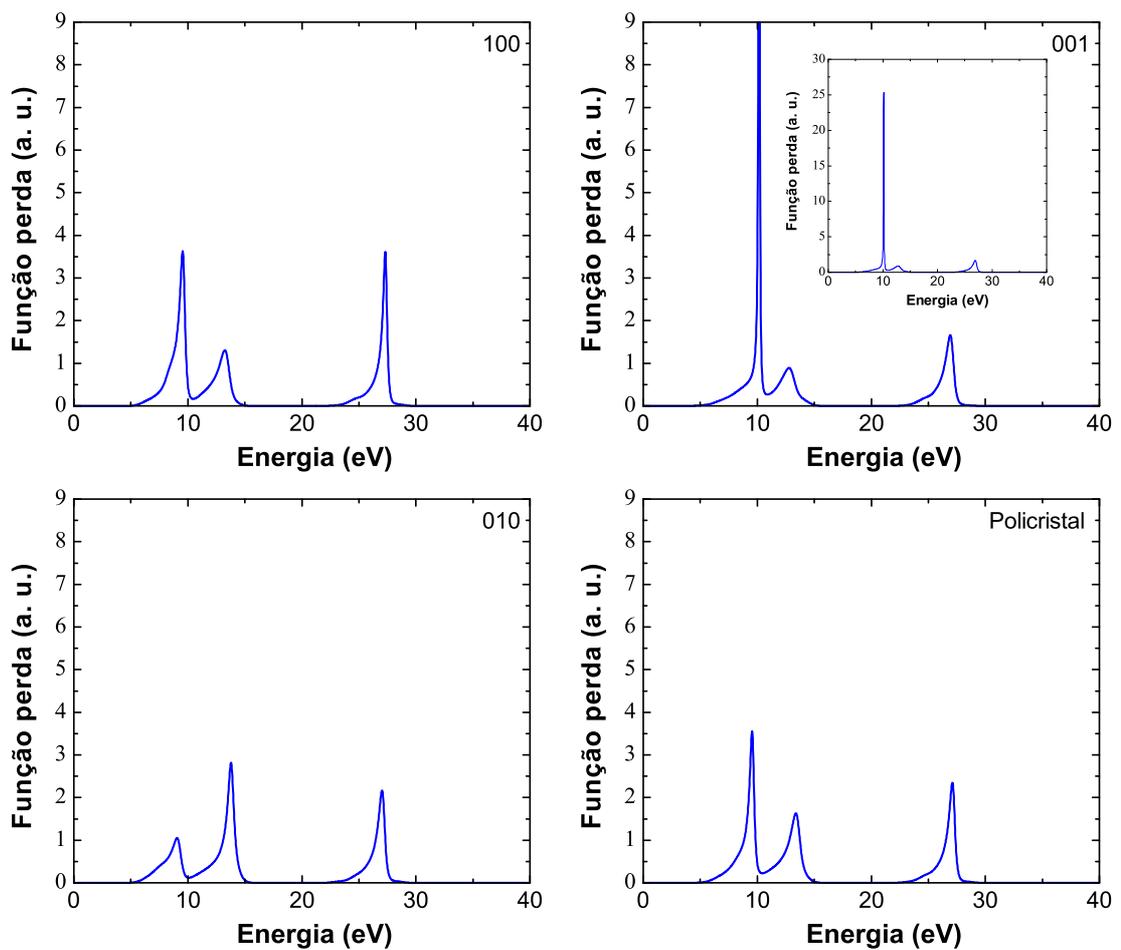


Figura 104: Função perda de energia do cristal de vaterita considerando a radiação incidente polarizada nas direções 100, 010, 001 e uma amostra policristalina. Os resultados foram obtidos usando a aproximação GGA.

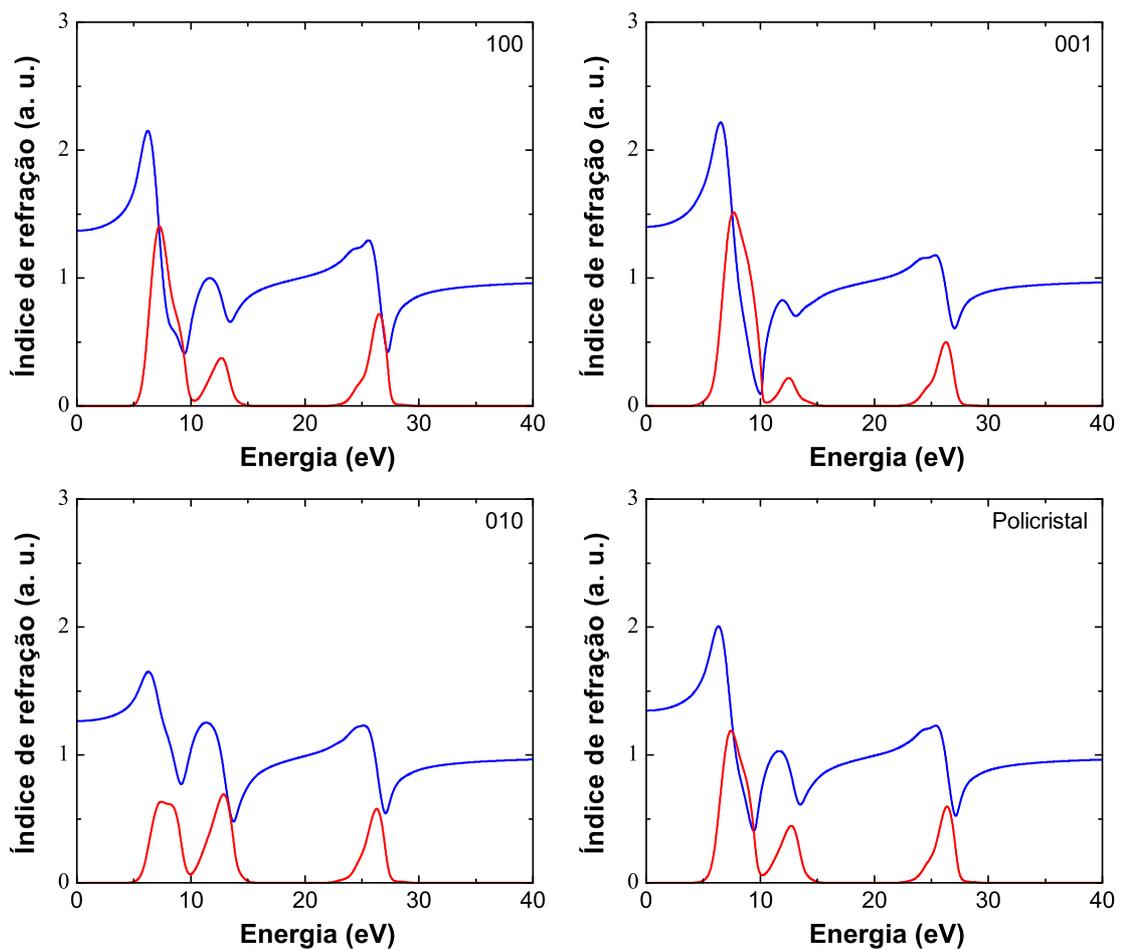


Figura 105: Índice de refração do cristal de vaterita considerando a radiação incidente polarizada nas direções 100, 010, 001 e uma amostra policristalina. Os resultados foram obtidos usando a aproximação GGA.

---

## 7 Conclusões e Perspectivas Futuras

---

A descoberta de novos materiais através de métodos teóricos empregados no crescimento de heteroestruturas periódicas e quasi-periódicas, e a caracterização das propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas de cristais foi o foco deste trabalho de doutoramento. O desenvolvimento de estruturas baseadas no modelo do dielétrico contínuo, aplicadas a nitretos (GaN e AlN) e o espectro de fônons ópticos confinados compõe a primeira parte desta tese. A segunda, está relacionada com cálculos quânticos de propriedades pertinentes a futuras aplicações nanométricas de materiais óxidos como CaO e CaCO<sub>3</sub>. Levando em consideração o método *Ab initio* com a teoria do funcional da densidade e dois tipos diferentes de aproximações para o funcional de troca e correlação. Sobre todos os resultados apresentados e descritos nos capítulos anteriores, acreditamos ser necessário destacarmos as seguintes conclusões:

### Confinamento de fonons ópticos em heteroestruturas periodicas AlN/GaN

- Mesmo não levando em consideração efeitos de *strain*, os modos de fonons ópticos de interface apresentaram bons resultados tanto para o espectro em estruturas semi-infinitas, como finitas. Destacando características relacionadas a anisotropia das propriedades dielétricas, que causaram manifestações no espectro como dispersividade dos modos confinados. Para altas energias, os modos confinados nascem na linha da luz e tendem a um valor constante de energia.
- A espessura da camada de Nitreto de Alumínio está inteiramente relacionada com os modos de volume do material. A medida que diminuimos a espessura  $d_A$  a banda de volume dos fonons ópticos limita-se a intervalos menores de energia.
- Para as estruturas finitas, estados localizados foram encontrados como função do vetor de onda  $q_x$ . A presença de novos vínculos no sistema diminui a quantidade de modos de fonons ópticos de superfície. E, tais modos são extremamente sensíveis

à estrutura eletrônica, especialmente para altos níveis de energia, causando uma dispersão ainda maior dos modos para valores menores de  $d_A$ .

#### Confinamento de fonons ópticos em heteroestruturas quasi-periodicas AlN/GaN

- O caráter de localização dos modos de fonons nas estruturas quasi-periódicas consideradas aqui é mais complexo se comparadas ao de outras excitações, como as descritas no capítulo anterior. Os modos de fonons ópticos confinados apresentam um comportamento fractal do espectro para altas gerações, sendo considerada a assinatura das excitações nestes sistemas.
- A constante de difusão do espectro  $\delta$ , não apresenta um comportamento universal se comparada com outros tipos de excitações coletivas. Podemos observar que sua dependência com o vetor de onda  $q_x$  é bem maior para a sequência de período duplo. Atribuímos isto ao fato de termos, nesta sequência, um maior número de blocos de construção  $A$  que blocos  $B$ .

#### Propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas do CaO

- Uma análise nas propriedades estruturais do cristal de CaO nos mostrou que o funcional PBE fornece resultados mais próximos dos dados experimentais com valores para os parâmetros de rede: 4,712 Å para os cálculos LDA e 4,819 Å para o GGA, considerado excelente se comparado com o valor experimental 4,81 Å [108].
- Mesmo não existindo afirmativas conclusivas com respeito a natureza direta ou indireta do *gap* de energia do CaO, nossos resultados apontam um *band gap* indireto  $\Gamma - X$  com valor  $E_{g(\Gamma-X)} = 3,67$  eV para o cálculo GGA e  $E_{g(\Gamma-X)} = 3,44$  eV para o cálculo LDA. O *gap* direto  $\Gamma - \Gamma$  possui uma diferença de 1,12 eV para a aproximação GGA e 1,63 eV para a LDA, confirmando a natureza indireta do *gap*. Sabemos que os cálculos *ab initio* possuem a característica de subestimar os valores de energia dos estados da banda de condução, este fato foi observado também em nossos resultados que apresentam valores 48% (GGA) e 51% (LDA) menores que o *gap* experimental 7,1 eV.
- Os resultados da densidade de estados nos mostra que o *band gap* que separa as bandas de valência e condução estão relacionados com os estados ocupados do oxigênio  $2p$  e do cálcio  $3d$ .

- Experimentalmente, os valores do *gap* de energia são estimados pelo espectro óptico de absorção ou reflectividade, sendo esse valor igual ao pico de absorção com menor energia mais a energia de ligação do exciton. Assim, nossos resultados estimam valores para o *gap* de energia superiores a 6,0 eV. No cristal CaO o intervalo característico de energia está entre 3,0 - 30,0 eV. O valor máximo para a função dielétrica é 4,05 encontrado através da aproximação LDA.

#### Propriedades estruturais e optoeletrônicas dos polimorfos do CaCO<sub>3</sub>

- Os cálculos realizados com DFT nas aproximações LDA e GGA deram como resultados para os parâmetros de rede: Para a calcita,  $a = 4,957 \text{ \AA}$  (LDA),  $5,033 \text{ \AA}$  (GGA) e  $c = 16,416 \text{ \AA}$  (LDA),  $17,172 \text{ \AA}$  (GGA); para a aragonita,  $a = 7,850 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,523 \text{ \AA}$  e  $c = 4,893 \text{ \AA}$  com volume de  $212,141 \text{ \AA}^3$  (LDA) e  $a = 8,032 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,790 \text{ \AA}$  e  $c = 5,015 \text{ \AA}$  com volume de  $233,216 \text{ \AA}^3$  (GGA); e para a vaterita,  $a = 4,341 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,432 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,424 \text{ \AA}$  (LDA) e  $a = 4,544 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,671 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,512 \text{ \AA}$  (GGA). Comparados estes valores com os dados experimentais, observamos um erro máximo de 3,8% para menos (LDA) e 0,8% para mais (GGA) na estrutura otimizada da calcita, a mesma porcentagem foi obtida nos resultados para a aragonita. O polimorfo vaterita apresentou um erro máximo de 10% para menos no parâmetro de rede  $b$  (LDA) e para mais no parâmetro  $a$  (GGA). Uma característica não comum para os resultados utilizando tais funcionais foi o parâmetro  $a$ , no cálculo LDA, ter apresentado um valor 5% maior que o dado experimental e o parâmetro  $b$ , calculado com o funcional PBE, um valor 6,7% menor. Tais fatos devem ser atribuídos a inclinação de  $67^\circ$  do plano formado pelo grupo carbonato com relação ao plano  $ab$ . Esperamos que este comportamento peculiar do grupo carbonato possa estimular investigações experimentais para que possamos obter mais dados de difração que caracterizem o cristal de vaterita.
- Os comprimentos das ligações, para todos os polimorfos, decrescem quando submetemos suas estruturas cristalinas a uma dada compressão. Para um decrescimento de 5% no volume das estruturas, a célula da calcita e vaterita sofrem uma diminuição de  $22 \text{ m\AA}$  no tamanho do comprimento das ligações C-O, menos de 2% do valor experimental. Para a aragonita este valor sobe para  $27 \text{ m\AA}$ , descrevendo assim a extrema sensibilidade dos polimorfos a variações na estrutura do cristal.
- O ângulo de abertura do grupo carbonato não apresentou variações quanto a mudanças no volume da célula. No entanto, para os diferentes funcionais, os valores

obtidos foram todos menores que o experimental, mas com erros de 0,08% para a aragonita e 0,6% para a vaterita. Com erros desta ordem, podemos considerar o ângulo entre as ligações C-O como sendo rígidos e incompressíveis.

- Os resultados para a estrutura de bandas da calcita apresentaram boa concordância com os cálculos teóricos já existentes [23] e os valores experimentais medidos por Baer *et al.*, [24]. E sugerem que a calcita é um isolante de *gap* de energia indireto com  $E_{G(D-Z)}^{PBE} = 5,07$  eV (erro de 15,7%). Para a estrutura de bandas de energia do polimorfo aragonita não obtivemos valores conclusivos com relação a natureza, direta ou indireto do *gaps* de energia, os quais apresentam valores muito próximos e consideravelmente menores que o estimado teoricamente para o  $\text{CaCO}_3$  calcita (o atual valor experimental para o *gap* de energia da calcita é  $6,0 \pm 0,35$  eV [24]). Este resultado sugere que, se a luminescência da concha de mexilhão é devido a recombinação banda-a-banda no  $\text{CaCO}_3$ , o tratamento térmico da concha num regime de 300-400°C contribuirá para uma emissão no azul ou realçará a parte de alta energia do espectro devido a transformação aragonita-calcita. Por último, cujos cálculos de primeiros princípios sugerem que a este polimorfo é um material isolante de *gap* direto,  $E_{G(\Gamma-\Gamma)}^{GGA} = 5,07$  eV. Dados experimentais sobre o *gap* de energia da vaterita ainda não foram publicados, no entanto, é sabido que o acordo entre a teoria usando o funcional da densidade (DFT) e o experimento apresenta um erro típico de 20 a 30% nos cálculos de *band gap*.
- A densidade de estados parcial dos polimorfos mostra contribuições dos orbitais *s*, *p* e *d* para um intervalo de energia de -40 eV a 10 eV. Para as regiões de baixas energias, próximo a -40 eV predominam as contribuições tipo *s* do átomo de cálcio. As bandas de energia próximas a -20 eV são caracterizadas pelos orbitais *s* e *p* do grupo carbonato e dos estados 2*p* do cálcio. As regiões mais profundas da banda de valência apresentam contribuições dos orbitais 2*s* e 2*p* do grupo carbonato e dos elétrons tipo *p* do cálcio enquanto o topo da banda de valência possui um caráter predominante *p* do átomo de oxigênio. A base da banda de condução é dominada pelo caráter *p* dos elétrons dos átomos de carbono, e um pouco mais acima, próximo a 5 eV, a banda de condução é completamente caracterizada pelos orbitais não ocupados do cálcio 3*d*.
- Uma decorrência direta dos resultados eletrônicos é o cálculo das massas efetivas dos portadores que são em sua maioria valores aproximados. Devido a melhor estimativa do *band gap* de energia, os valores das massas efetivas obtidas com PBE devem

ser usadas dentro da aproximação da massa efetiva da estrutura de bandas como uma primeira aproximação. Os resultados obtidos foram: para a calcita  $m_{e(Z-\Gamma)}^{I(II)} = 2,4$  (1,6),  $m_{e(Z-D)}^{I(II)} = 1,3$  (3,0),  $m_{e(D-A)} = 28,5$ ,  $m_{h(D-Z)} = 1,4$  e  $m_{h(D-A)} = 3,6$  na aproximação LDA e  $m_{e(Z-\Gamma)}^{I(II)} = 3,0$  (1,8),  $m_{e(Z-D)}^{I(II)} = 1,4$  (3,3),  $m_{e(D-A)} = 10,4$ ,  $m_{h(D-Z)} = 1,5$  e  $m_{h(D-A)} = 4,2$  na aproximação GGA, o que nos mostra um caráter anisotrópico das bandas, com os valores das massas para ambos elétron e buraco bem maiores na direção D-A. Para a aragonita, os valores das massas são:  $m_{e(\Gamma-Z)} = 1,08$ ,  $m_{h(\Gamma-Z)} = 1,01$ ,  $m_{h(X-S)} = 1,29$  e  $m_{h(X-U)} = 1,07$  para o cálculo LDA e  $m_{e(\Gamma-Z)} = 1,21$ ,  $m_{h(\Gamma-Z)} = 1,18$ ,  $m_{h(X-S)} = 1,48$  e  $m_{h(X-U)} = 1,28$  para o GGA. Podemos facilmente perceber que as massas para ambos os portadores possuem valores aproximados com maior valor para as massas dos buracos ao longo da direção X-S, isso devido a dificuldade em sustentar um deslocamento coletivo dos elétrons paralelo ao plano formado pelos íons  $\text{Ca}^{2-}$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ . As massas dos elétrons e buracos para a vaterita são:  $m_{e(\Gamma-Z)} = 1,20$ ,  $m_{e(\Gamma-R)} = 1,68$ ,  $m_{e(S-X)} = 3,28$ ,  $m_{e(S-Y)} = 4,35$ ,  $m_{h(\Gamma-Z)} = 1,11$  e  $m_{h(\Gamma-R)} = 4,33$  para o cálculo LDA e  $m_{e(\Gamma-Z)} = 1,08$ ,  $m_{e(\Gamma-R)} = 1,77$ ,  $m_{e(S-X)} = 1,70$ ,  $m_{e(S-Y)} = 1,95$ ,  $m_{h(\Gamma-Z)} = 1,35$  e  $m_{h(\Gamma-R)} = 4,54$  para o GGA. Os resultados revelam uma certa anisotropia tanto para elétrons como para buracos. Observamos também que as aproximações LDA e GGA estimam valores muito próximos. Infelizmente não existem dados experimentais com respeito as massas efetivas e isso nos impossibilita de uma melhor análise qualitativa dos nossos resultados.

- Os maiores valores para a função dielétrica foram: 2,39 para a calcita nas polarizações 010 e 100, para a aragonita 2,09 nas polarizações 001 e 100, e 1,96 para a vaterita na polarização 001. A parte imaginária da função dielétrica corresponde ao espectro de absorção do cristal e possui picos de maior intensidade próximo a 7,0 eV para os três polimorfos, em todas as polarizações. A localização e intensidade dos picos da função dielétrica são muito similares para a polarização 100 e para a amostra policristalina em todos os polimorfos, e apresentam algumas divergências na região de baixas energias para as polarizações 001 e 010.
- Nas mesmas direções de polarização que caracterizaram os valores da função dielétrica real, os maiores valores para os índices de refração foram 1,55, 1,45 e 1,40 para calcita, aragonita e vaterita, respectivamente. A reflectividade para os três polimorfos é pequena, chegando a um valor máximo de 0,0046 para a calcita na polarização 010. Os resultados da parte real da condutividade do  $\text{CaCO}_3$  nos mostra um pico de maior intensidade próximo a 26,0 eV para a calcita, para a aragonita os picos mais

intensos estão situados próximos a 7,0 eV para as polarizações 001 e 100, e para a vaterita isto só acontece na polarização ao longo do eixo 001. A função perda de energia do elétron apresentou extrema sensibilidade à polarização incidente, tendo máximo mais intenso próximo a 29 eV para todas as direções no cristal de calcita e para a aragonita e vaterita o máximo está localizado em 10,0 eV numa amostra polarizada ao longo do eixo 001. Para energias menores que 5 eV e maiores que 28 eV, sua intensidade é desprezível.

Como perspectivas para futuros trabalhos, podemos destacar:

- Inclusão de um campo magnético externo, que aplicado ao sistema, causará efeito de não reciprocidade, além de uma forte localização dos modos.
- Adicionarmos a polarização não linear nas equações de maxwell, gerando uma possível classe de fonons ópticos não lineares. Fornecendo um espectro de multi-instabilidade bem mais rico do que o caso linear.
- Uma análise do espectro de fonons ópticos considerando interfaces de poços quânticos não abruptas.
- Estudo sobre a multifractalidade do espectro de fonons ópticos.
- A intensa fotoluminescência ultravioleta em compostos ZnO-SiO<sub>2</sub> e caracterização de nanopartículas core-shell de Ca-SiO<sub>2</sub> indicam a possibilidade do efeito de confinamento em sistema de nanoestrutura Ca/SiO<sub>2</sub>.
- Aumento no tamanho da base usada nos cálculos CASTEP-LDA e CASTEP-GGA para convergir melhor a célula unitária e cálculo mais confiável da estrutura de bandas e das propriedades optoeletrônicas.
- Implementação da correção de troca exata (EXX) para determinar com maior precisão o *band gap* do cristal de CaCO<sub>3</sub>.
- Cálculo dos fonons para o cristal de CaCO<sub>3</sub>: relação de dispersão e densidade de estados.
- Um estudo relacionado as características de confinamento de excitons em pontos quânticos esféricos Si@CaCO<sub>3</sub> e CaCO<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> e nanopartículas ocas de carbonato de cálcio.

- Análise das propriedades vibracionais (infravermelho e Raman) dos polimorfos aragonita e vaterita.
- Cálculos *Ab initio* em pontos quânticos  $\text{CaCO}_3$  dopados.
- Cálculo *ab initio* da otimização de uma supercélula de  $\text{CaCO}_3$  dopada com Mn em um ou mais interstícios. Repetir o mesmo estudo para outros tipos de dopagem com metais.
- Cálculos semi-espéricos e *Ab initio* relacionados a conformação, *gap* de energia dos orbitais, propriedades vibracionais e assinatura fractal em moléculas SiC quasi-periódicas.

## **Artigos Publicados**

## Referências

- [1] Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, 7 ed. 198 (1996).
- [2] Prokoy, B., Fitch, A. N., Lee, P. L., Quintana, J. P., Caspi, E. N., Zolotoyabko, E. *Anisotropic lattice distortions in the mollusk-made aragonite: A widespread phenomenon*. *Journal of Structural Biology* **153**, 145 (2006).
- [3] Zaremba, C. M., Belcher, A. M., Fritz, M., Li, Y., Mann, S., Hansma, P. K., Morse, D. E., Speck, J. S., Stucky, G. D. *Critical Transitions in the Biofabrication of Abalone Shells and Flat Pearls*. *Chemistry of Materials* **8**, 679 (1996).
- [4] Dervos, C. T., Mergos, J. A., Iosifides, A. A. *Characterization of insulating particles by dielectric spectroscopy: Case study for CaCO<sub>3</sub> powders*. *Materials Letters* **59**, 2842 (2005).
- [5] Jung, M., Kampf, A. N., Backes, M. A. *Determinação da necessidade de calagem em turfas do Município de Viamão,RS*. *Chemistry of Materials* **6**, 192 (1990).
- [6] Ueno, Y., Futagawa, H., Takagi, Y., Ueno, A., Mizushima, Y. *Drug-incorporating calcium carbonate nanoparticles for a new delivery system*. *Journal of Controlled Release* **103**, 93 (2005).
- [7] Atlan, G., Balmain, N., Berland, S., Vidal, B., Lopez, E. *Reconstruction of human maxillary defects with nacre powder: histological evidence for bone regeneration*. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series III - Sciences de la Vie* **320**, 253 (1997).
- [8] Delattre, O., Catonne, Y., Berland, S., Borzeix, S., Lopez, E. *Use of mother of pearl as a bone substitute. Experimental study in sheep*. *European Journal of Orthopaedic Surgery & Traumatology* **7**, 143 (1997).
- [9] Westbroek, P., Marin, M. F. *A marriage of bone and nacre*. *Nature* **392**, 861 (1998).
- [10] Liao, H., Mutvei, H., Sjöström, M., Hammarström, L., Li, J. *Tissue responses to natural aragonite (Margaritifera shell) implants in vivo*. *Biomaterials* **21**, 457 (2001).
- [11] Sun, Q., Deng, Y. *Synthesis of micrometer to nanometer CaCO<sub>3</sub> particles via mass restriction method in an emulsion liquid membrane process* *Journal of Colloid and Interface Science* **278**, 376 (2004).
- [12] Xiang, L., Xiang, Y., Wen, Y., Wei, F. *Formation of CaCO<sub>3</sub> nanoparticles in the presence of terpineol* *Materials Letters* **58**, 959 (2004).
- [13] Ajikumar, P. K., Lakshiminarayanan, R., Valiyaveetil, S. *Controlled Deposition of Thin Films of Calcium Carbonate on Natural and Synthetic Templates*. *Crystal Growth and Design* **4**, 331 (2004).

- [14] Petrov, A. I., Volodkin, D. V., Sukhorukov, G. B. *Protein-Calcium Carbonate Coprecipitation: A Tool for Protein Encapsulation* Biotechnology Progress **21**, 918 (2005).
- [15] Volodkin, D. V., Larionova, N. I., Sukhorukov, G. B. *Protein Encapsulation via Porous  $\text{CaCO}_3$  Microparticles Templating Biomacromolecules* **5**, 1962 (2004).
- [16] Liu, H., Hu, N. *Comparative Bioelectrochemical Study of Core-Shell Nanocluster Films with Ordinary Layer-by-Layer Films Containing Heme Proteins and  $\text{CaCO}_3$  Nanoparticles* Journal of Physical Chemistry B **109**, 10464 (2005).
- [17] Sato, H., Ikeya, M. *Organic molecules and nanoparticles in inorganic crystals: Vitamin C in  $\text{CaCO}_3$  as an ultraviolet absorber* Journal of Applied Physics **95**, 3031 (2006).
- [18] Sousa, J. S., Freire, V. N., Albuquerque, E. L. *Electronic and optical properties of  $\text{CaCO}_3$  porous nanoparticles* Journal of Applied Physics **100**, 034314 (2006).
- [19] Hofmeister, A. M., Keppel, E., Speck, A. K. Monthly Notices of the Royal Astronomical Society **345**, 16 (2003).
- [20] Wilbur, K. M., Saleuddin, A. S. M. *The Mollusca*. Academic Press Inc. New York **4**, 235 (1983).
- [21] Malkaj, P., Dalas, E. Crystal Growth and Design **4**, 721 (2004).
- [22] Xu, X., Han, J. T., Cho, K. *Formation of Amorphous Calcium Carbonate Thin Films and Their Role in Biomineralization* Chemistry of Materials **16**, 1740 (2004).
- [23] Skinner, A. J., FaFemina, J. P., Jansen, H. J. F. American Mineralogist **79**, 205 (1994).
- [24] Baer, D. R., Blanchard, D. L. Applied Surface Science **72**, 295 (1993).
- [25] Hohenberg, P., Kohn, W. *Inhomogeneous Electron Gas* Physical Review **136**, B864 (1964).
- [26] Kohn, W., Sham, L. J. *Self-consistent equations including exchange and correlation effects* Physical Review **140**, A1133 (1965).
- [27] Valenzano, L., Torres, F. J., Doll, K., Pascale, F., Zicovich-Wilson, C. M., Dovesi, R. Zeitschrift für Physikalische Chemie **220**, 893 (2006).
- [28] Roothaan, C. C. *Self-Consistent Field Theory for Open Shells of Electronic Systems* Reviews of Modern Physics **32**, 179 (1960).
- [29] Perdew, J. P., Zunger, A. *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems* Physical Review B **23**, 5048 (1981).
- [30] Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M. *Generalized Gradient Approximation Made Simple* Physical Review Letters **77**, 3865 (1996).
- [31] Becke, A. D. *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange* Journal of Chemical Physics **98**, 5648 (1993).

- [32] Balmain, J., Hannoyer, B., Lopez, E. *Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and x-ray diffraction analyses of mineral and organic matrix during heating of mother of pearl (nacre) from the shell of the mollusc Pinctada maxima* Journal of Biomedical Materials Research **48**(5), 749 (1999).
- [33] Stroschio, M. A., Dutta, M. *Phonons in Nanostructures* Cambridge (2001).
- [34] Jr., P. S. Zory. *Quantum Well Lasers* University of Florida (1993).
- [35] Belenky, G., Dutta, M., Gorfinkel, V. B., Haddad, G. I., Iafrate, G. J., Kim, K. W., Luryi, S., Stroschio, M. A., Sun, J. P., Teng, H. B., Yu, SeGi *Tailoring of optical phonon modes in nanoscale semiconductor structures: role of interface-optical phonons in quantum-well lasers* Physica B **263-264**, 462 (1999).
- [36] Albuquerque, E. L., Cottam, M. G. *Polaritons in Periodic and Quasiperiodic Structures*. Elsevier 12 (2004).
- [37] Seitz, F. *Modern Theory of Solids* McGraw-Hill, New York (1940).
- [38] Huang, K., Zhu, B. *Dielectric continuum model and Fröhlich interaction in superlattices*. Physical Review B **38**, 13377 (1988).
- [39] Jackson, J. D. *Classical Electrodynamics*. Wiley, 3 ed. (1999).
- [40] Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, 7 ed. 105 (1996).
- [41] Albuquerque, E. L., Cottam, M. G. *Polaritons in Periodic and Quasiperiodic Structures*. Elsevier 44 (2004).
- [42] Lyddane, R. H., Sachs, R. G., Teller, E. Physical Review **59**, 673 (1941).
- [43] Loudon, R. *The Raman effect in crystals*. Advances in Physics **13**, 423 (1964).
- [44] Amrani, B. El, Essbai, N., Fliyou, M., Chikhaoui, H., Chaouch, M. M. J. Condensed Matter **3**, 37 (2000).
- [45] Fröhlich, H. Proceedings of the Royal Society London Ser. A **160**, 230 (1937).
- [46] Medeiros, S. K. *Confinamento de Fônons Ópticos em Semicondutores Nanoestruturados*. Universidade Federal do Ceará (2004).
- [47] Esaki, L., Tsu, R. *Superlattice and negative differential conductivity in semiconductors* IBM Journal of Research and Development **14**, 61 (1970).
- [48] Ploog, K., Döhler, G. H. **32**, 285 (1983).
- [49] Lee, B. C., Kim, K. W., Stroschio, M. A., Dutta, M. *Electron-optical-phonon scattering in wurtzite crystals* Physical Review B **56**, 997 (1997).
- [50] Lee, B. C., Kim, K. W., Stroschio, M. A., Dutta, M. *Optical-phonon confinement and scattering in wurtzite heterostructures* Physical Review B **58**, 4860 (1998).
- [51] Camley, R. E., Djafari-Rouhani, B., Dobrzynski, L. Maradudin, A. A. *Transverse elastic waves in periodically layered infinite and semi-infinite media* Physical Review B **27**, 7318 (1983).

- [52] Bloch, F. *Zeitschrift für Physikalische* **52**, 555 (1928).
- [53] Davydov, V. Yu., Kitaev, Yu. E., Goncharuk, I. N., Smirnov, A. N., Graul, J., Semchinova, O., Uffmann, D., Smirnov, M. B., Mirgorodsky, A. P., Evarestov, R. A. *Phonon dispersion and Raman scattering in hexagonal GaN and AlN* *Physical Review B* **58**, 12899 (1998).
- [54] McNeil, L. E., Grimsditch, M., French, R.H. *Vibrational spectroscopy of AlN* *Journal of the American Ceramic Society* **76**, 1132 (1993).
- [55] Komirenki, S. M., Kim, K. W., Stroschio, M. A., Dutta, M. *Dispersion of polar optical phonons in wurtzite quantum wells* *Physical Review B* **59**, 5013 (1999).
- [56] Komirenki, S. M., Kim, K. W., Stroschio, M. A., Dutta, M. *Energy-dependent electron scattering via interaction with optical phonons in wurtzite crystals and quantum wells* *Physical Review B* **61**, 2034 (2000).
- [57] Shi, Jun-jie *Interface optical-phonon modes and electron-interface-phonon interactions in wurtzite GaN/AlN quantum wells* *Physical Review B* **68**, 165335 (2003).
- [58] Gleize, J., Renucci, M. A., Frandon, J., Demangeot, F. *Anisotropy effects on polar optical phonons in wurtzite GaN/AlN superlattices* *Physical Review B* **60**, 15985 (1999).
- [59] Fernandez, J. R. L., Noriega, O. C., Soares, J. A. N. T., Cerdeira, F., Meneses, E. A., Leite, J. R., As, D. J., Schikora, D., Lischka, K. *Near band-edge optical properties of cubic GaN* *Solid State Communications* **125**, 205 (2003).
- [60] Fernandez, J. R. L., Cerdeira, F., Meneses, E. A., Brasil, M. J. S. P., Soares, J. A. N. T., Santos, A. M., Noriega, O. C., Leite, J. R., As, D. J., Köhler, U., Potthast, S., Pacheco-Salazar, D. G. *Optical and x-ray diffraction studies on the incorporation of carbon as a dopant in cubic GaN* *Physical Review B* **68**, 155204 (2003).
- [61] Schechtman, D., Blesh, I., Gratias, D., Cahn, J. W. *Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry* *Physical Review Letters* **53**, 1951 (1984).
- [62] Merlin, R., Bajema, K., Clarke, R., Juang, F. -Y., Bhattacharya, P. K. *Quasiperiodic GaAs-AlAs Heterostructures* *Physical Review Letters* **55**, 1768 (1985).
- [63] Maciá, E., Domínguez-Adame, F. *Electrons, Phonons and Excitons in Low Dimensional Aperiodic Systems* Editorial Complutense, Madrid (2000).
- [64] Queffélec, M. *Substitution Dynamical Systems: Spectral Analysis, Lecture Notes in Mathematics* 1294 (1988).
- [65] Thue, A. *Norske Vidensk. Selsk. Skr. I.* **7**, 1 (1985).
- [66] Morse, M. *Recurrent Geodesics on a Surface of Negative Curvature* *Transactions of the American Mathematical Society* **22**, 84 (1921).
- [67] Morse, M. *A one-to-one representation of geodesics on a surface of negative curvature* *American Journal of Mathematics* **43**, 35 (1921).

- [68] Luck, J. M. *Cantor spectra and scaling of gap widths in deterministic aperiodic systems* Physical Review B **39**, 5834 (1989).
- [69] Steinmeyer, G., Jaspert, D., Mitschke, F. *Observation of a period-doubling sequence in a nonlinear optical fiber ring cavity near zero dispersion* Optics Communications **104**, 379 (1994).
- [70] Todd, J., Merlin, R., Mohanty, K. M., Axe, J. D. *Synchrotron X-Ray Study of a Fibonacci Superlattice* Physical Review Letters **57**, 1157 (1986).
- [71] Cheng, Z., Savit, R., Merlin, R. *Structure and electronic properties of Thue-Morse lattices* Physical Review B **37**, 4375 (1988).
- [72] Shi, J. *Electrons, phonons, photons, excitons and polarons in low-dimensional semiconductor multilayer heterostructures* Macquarie University (1999).
- [73] Vasconcelos, M. S., Albuquerque, E. L. *Plasmon-polariton fractal spectra in quasiperiodic multilayers* Physical Review B **57**, 2826 (1998).
- [74] Baker, A. S., Ilegems, M. *Infrared Lattice Vibrations and Free-Electron Dispersion in GaN* Physical Review B **7**, 743 (1973).
- [75] Sanjurjo, J. A., López-Cruz, E., Vogl, P., Cardona, M. *Dependence on volume of the phonon frequencies and the ir effective charges of several III-V semiconductors* Physical Review B **28**, 4579 (1984).
- [76] Dominguez-Adame, F., Sánchez, A., Diez, E. *Quasi-ballistic-electron transport in random superlattices* Physical Review B **50**, 17736 (1994).
- [77] Hartree, D. R. Proceedings of the Cambridge Philosophical Society **24**, 89, 111, 426 (1928).
- [78] Hylleraas, E. Zeitschrift für Physikalische **54**, 347 (1929).
- [79] Hylleraas, E. Zeitschrift für Physikalische **65**, 209 (1930).
- [80] Fock, V. Zeitschrift für Physikalische **61**, 126 (1930).
- [81] Thomas, L. H. Proceedings of the Cambridge Philosophical Society **23**, 542 (1927).
- [82] Fermi, E. Zeitschrift für Physikalische **48**, 73 (1928).
- [83] Ceperley, D. M., Alder, B. L. *Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method* Physical Review Letters **45**, 566 (1980).
- [84] Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M. *Generalized Gradient Approximation Made Simple* Physical Review Letters **78**, 1396 (1997).
- [85] Vianna, J. D. M., Fazzio, A., Canuto, S. *Teoria quântica de Moléculas e Sólidos* Livraria da Física (2004).
- [86] Monkhorst, H. J., Pack, J. D. *Special points for Brillouin-zone integrations* Physical Review B **13**, 5188 (1976).

- [87] Pack, J. D., Monkhorst, H. J. *Special points for Brillouin-zone integrations* Physical Review B **16**, 1748 (1977).
- [88] <http://en.wikipedia.org/wiki/Image:SketchPseudopotentials.png>
- [89] Caetano, E. W. S. *Cálculo Ab initio de propriedades optoeletrônicas da L-Alanina* Universidade Federal do Ceará (2005).
- [90] Payne, M. C., Teter, M. P., Allen, D. C., Arias, T. A., Joannopoulos, J. D. *Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients* Reviews of Modern Physics **64**, 1045 (1992).
- [91] Hamann, D. R., Schlüter, M., Chiang, C. *Norm-Conserving Pseudopotentials* Physical Review Letters **43**, 1494 (1979).
- [92] Vanderbilt, D. *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism* Physical Review B **41**, 7892 (1990).
- [93] Kramers, H. A., Ittmann, G. P. *Zeitschrift für Physikalische* **53**, 553 (1929).
- [94] Peter, Y. Yu, Cardona, M. *Fundamentals of semiconductors* Springer-Verlag (2001).
- [95] Tang, Z. K., Wong, G. K. L., Yu, P., Kawasaki, M., Ohtomo, A., Koinuma, H., Segawa, Y. *Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films* Applied Physics Letters **72**, 3270 (1998).
- [96] Kim, K.-K., Koguchi, N., Ok, Y.-W., Seong, T.-Y., Park, S.-J. *Fabrication of ZnO quantum dots embedded in an amorphous oxide layer* Applied Physics Letters **84**, 3810 (2004).
- [97] Whited, R. C., Flaten, C. J., Walker, W. C. *Exciton thermoreflectance of MgO and CaO* Solid State Communications **13**, 1903 (1973).
- [98] Elfimov, I. S., Yunoki, S., Sawatzky, G. A. *Possible Path to a New Class of Ferromagnetic and Half-Metallic Ferromagnetic Materials* Physical Review Letters **89**, 216403 (2002).
- [99] Kenmochi, K., Seike, M., Sato, K., Yanase, A., Katayama-Yoshida, H. *New Class of Diluted Ferromagnetic Semiconductors based on CaO without Transition Metal Elements* Journal of Applied Physics **43**, L934 (2004).
- [100] Kaneko, Y., Koda, T. *New developments in IIa-VIb (alkaline-earth chalcogenide) binary semiconductors* Journal of Crystal Growth **86**, 72 (1990).
- [101] Kaneko, Y., Morimoto, K., Koda, T. *Optical Properties of Alkaline-Earth Chalcogenides. II. Vacuum Ultraviolet Reflection Spectra in the Synchrotron Radiation Region of 4-40 eV* Journal of the Physical Society of Japan **52**, 4385 (1983).
- [102] Jones, R. O., Gunnarson, O. *The density functional formalism, its applications and prospects* Reviews of Modern Physics **61**, 689 (1989).
- [103] Pandey, R., Jaffe, J. E., Kunz, A. B. *Ab initio band-structure calculations for alkaline-earth oxides and sulfides* Physical Review B **43**, 9228 (1991).

- [104] Kotani, T. *Exact exchange-potential band-structure calculations by the LMTO-ASA method: MgO and CaO* Physical Review B **50**, 14816 (1994).
- [105] Kalpana, G., Palanivel, B., Rajagopalan, M. *Electronic and structural properties of alkaline-earth oxides under high pressure* Physical Review B **52**, 4 (1995).
- [106] Sashin, V. A., Dorsett, H. E., Bolorizadeh, M. A., Ford, M. J. *The valence band structures of BeO, MgO, and CaO* Journal of Chemical Physics **113**, 8175 (2000).
- [107] Yamasaki, A., Fujiwara, T. *Electronic structure of the MO oxides (M=Mg, Ca, Ti, V) in the GW approximation* Physical Review B **66**, 245108 (2002).
- [108] Pichet, P., Mao, H. K., Bell, P. M. Journal of Geophysical Research **93**, 15279 (1988).
- [109] Baltache, H., Khenata, R., Sahnoun, M., Driz, M., Abbar, B., Bouhafs, B. *Full potential calculation of structural, electronic and elastic properties of alkaline earth oxides MgO, CaO and SrO* Physica B: Condensed Matter **344**, 334 (2004).
- [110] Whited, R. C., Walker, W. C. *Exciton Spectra of CaO and MgO* Physical Review Letters **22**, 1428 (1969).
- [111] Hagiya, K., Matsui, M., Kimura, Y., Akahama, Y. *The crystal data and stability of calcite III at high pressures based on single-crystal X-ray experiments* Journal of Mineralogical and Petrological Sciences **100**, 31 (2005).
- [112] Singh, A. K., Kennedy, G. C. *Compression of calcite to 40 kbar* Journal of Geophysical Research **79**, 2615 (1974).
- [113] Merril, L., Bassett, W. A. *Crytal structures of CaCO<sub>3</sub> (ii) a high pressure metastable phase of calcium carbonate* Acta Crystallographica B **31**, 343 (1975).
- [114] Smyth, J. R., Ahrens, T. J. *The crystal structure of calcite III* Geophysical Research Letters **24**, 1595 (1997).
- [115] Nancollas, G. H., Sawada, M. M. Journal of Petroleum Technology **34**, 76 (1982).
- [116] Faust, G. T. *Thermal analysis studies on carbonates; I. Aragonite and calcite* American Mineralogist **35**, 207 (1950).
- [117] Dèdek, J. *Le Carbonate de Chaux* Librairie Universitaire Louvain (1966).
- [118] Meyer, H. J. Zeitschrift für Kristallographie **128**, 183 (1969).
- [119] Kralj, D., Breevi, L., Nielsen, A.E. *Vaterite growth and dissolution in aqueous solution I. Kinetics of crystal growth* Journal of Crystal Growth **104**, 793 (1990).
- [120] Kaye, G. W., Laby, T. H. *Tables of physics and chemical constants* Longmans Essex (1995).
- [121] Suito, K., Namba, J., Horikawa, T., Taniguchi, Y., Sakurai, N., Kobayashi, M., Onodera, A., Shimomura, O., Kikegawa, T. *Phase relations of CaCO<sub>3</sub> at high pressure and high temperature* American Mineralogist **86**, 997 (2001).

- [122] Bragg, W. L. Proceedings of the Royal Society A **105**, 16 (1924).
- [123] Caspi, E. N., Pokroy, B., Lee, P. L., Quintana, J. P., Zolotoybkko, E. *On the structure of aragonite* Acta Crystallographica B **61**, 129 (2005).
- [124] Wyckoff, R. W. G. *Crystal Structures* Interscience **2**, 364 (1964).
- [125] Behrens, G., Kuhn, J. T., Ubic, R., Heuer, A. H. Spectroscopy Letters **28**, 983 (1995).
- [126] Anderson, A. Spectroscopy Letters **29**, 819 (1996).
- [127] Leew, N. H. de *Molecular Dynamics Simulations of the Growth Inhibiting Effect of  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ , and  $Sr^{2+}$  on Calcite Crystal Growth* Journal of Physical Chemistry B **106**, 5241 (2002).
- [128] Meyer, H. J. Foetsch. Mineral **38**, 186 (1960).
- [129] Kamhi, S. R. Acta Crystallographica **16**, 770 (1963).
- [130] Lin, J. S., Qteish, A., Payner, M. C., Heine, V. *Optimized and transferable nonlocal separable ab initio pseudopotentials* Physical Review B **47**, 4174 (1993).
- [131] Louie, S. G., Froyen, S., Cohen, M. L. *Nonlinear ionic pseudopotentials in spin-density-functional calculations* Physical Review B **26**, 1738 (1982).
- [132] Ackland, G. J. *Embrittlement and the Bistable Crystal Structure of Zirconium Hydride* Physical Review Letters **80**, 2233 (1998).
- [133] Segall, M. D., Pickard, C. J., Shah, R., Payne, M. C. Molecular Physics **89**, 571 (1996).
- [134] Segall, M. D., Shah, R., Pickard, C. J., Payne, M. C. *Population analysis of plane-wave electronic structure calculations of bulk materials* Physical Review B **54**, 16317 (1996).

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)