



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE FÍSICA

Erika Nascimento Lima

Estudo das propriedades eletrônicas de nanofios de
InAs

Uberlândia
2010

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

Erika Nascimento Lima

**Estudo das propriedades eletrônicas de
nanofios de InAs**

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

Orientador:

Prof^o Dr. Tomé Mauro Schmidt

Uberlândia

2010

Erika Nascimento Lima

“ Estudo das propriedades eletrônicas de nanofios de InAs ”

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

Área de Concentração: Física

Uberlândia, 09 de Julho de 2010

Banca Examinadora:

Prof^o Dr. Tomé Mauro Schmidt

Prof^o Dr. Roberto Hiroki Miwa

Prof^o Dr. Paulo Piquini

*Dedico esta dissertação
ao Sérgio, a minha família,
aos meus amigos Tatiane, Halyne,
Fabrício e todos aqueles que
tanto me apoiaram todo este tempo.*

Agradecimentos

Agradecimentos

Ao professor Tomiä½ Mauro pelo incentivo, paciä½ncia e orientä½ä½o.

A todos os amigos e professores do INFIS, em especial, o professor Ricardo Kagimura.

Aos meus amigos Dominike e Walber do laboratä½rio de Estrutura Eletriä½nica pelo companheirismo.

A CAPES pelo apoio financeiro.

*“O homem se faz ou se destrói por si só.
Quando escolhe corretamente, ele ascende.
Como um ser dotado de poder, inteligência e
amor, e senhor de suas próprias idéias, ele pos-
sui a chave para todas as situações. .”*

James Alfred Van Allen

Resumo

O assunto principal da nossa pesquisa são os semicondutores III-V, em especial os nanofios de InAs e suas propriedades e aplicações na nanoeletrônica. Utilizamos aqui métodos computacionais de primeiros princípios dentro do formalismo da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), com as aproximações do gradiente generalizado (GGA) e da densidade local (LDA) para descrever o termo de troca e correlação. Na realização dos cálculos foi utilizado o código computacional VASP (Vienna Ab initio Package Simulation) e a interação entre os elétrons de valência e os núcleos iônicos foram tratadas dentro do método PAW (Projected Augmented Wave). Utilizando o método citado acima calculamos as propriedades estruturais e eletrônicas, tais como: parâmetros de rede, *gaps* de energia e massas efetivas de *bulks* e nanofios de InAs nas estruturas *zinc blende* e wurtzita. Os nanofios foram construídos nas seguintes estruturas e direções: *zincblende* [111] e wurtzita [0001] com seus diâmetros variando entre 0.82 e 2.97 nm. Observamos que os *gaps* de energia dos nanofios variam entre 0.46 e 2.82 eV e são muito maiores que os *gaps* calculados dos respectivos *bulks* (*zinc blende* e wurtzita) de InAs. Este resultado já era esperado devido ao confinamento eletrônico nos nanofios. Nossos cálculos mostram que as massas efetivas eletrônicas aumentam com a diminuição dos diâmetros. Por outro lado, as massas efetivas dos buracos não seguem a mesma relação. Nossos cálculos mostram que a mobilidade dos elétrons nos fios é duas vezes menor que a do *bulk*, mas ainda é considerada alta quando comparada a outros semicondutores, como silício, por exemplo. Já para buracos, nosso modelo mostra que a massa efetiva pode ser cinco vezes maior quando comparada ao *bulk* de InAs. Este resultado é totalmente inesperado para nanoestruturas.

Palavras-chave: Teoria do Funcional da Densidade, nanofios de InAs.

Lista de Figuras

1.1	Célula unitária da estrutura cristalina <i>zinc blende</i>	9
1.2	Imagens de SEM de três diferentes matrizes de nanofios de InAs crescidos perpendicularmente do substrato InAs (111)B. O espaço entre os NWs em (a)-(c) é 200 nm. (a) $D_{NW}=57 \pm 4$ nm e $l_{NW}=406 \pm 30$ nm. (b) $D_{NW}=92 \pm 5$ nm e $l_{NW}=364 \pm 21$ nm. (c) $D_{NW}=81 \pm 3$ nm e $l_{NW}=461 \pm 26$ nm, onde D e l são os diâmetros e os comprimentos dos NWs, respectivamente. A barra de escala é de $3\mu\text{m}$.(PERSSON et al., 2009)	10
1.3	Nanofio de InP saturado com átomos de hidrogênio crescido na direção (111) e sua seção transversal.(SCHMIDT et al., 2005)	11
1.4	a) Imagem de TEM de alta resolução de um nanofio de InAs crescido na direção [111]. A escala da barra possui 10 nm. b) Vista superior do fim de um fio de InAs crescido na direção [111]. A escala da barra possui 30 nm.	11
2.1	Figura ilustrativa de um átomo hipotético	24
3.1	Semicondutores tipo n	35
3.2	Semicondutores tipo p	35
5.1	Estrutura cristalina do arseneto de índio. Os átomos rosas são os átomos de In e os átomos lilás os átomos de As.	42
5.2	Gráfico da energia de corte <i>versus</i> energia total	43
5.3	Estruturas de bandas do <i>bulk</i> de InAs na fase <i>zinc blende</i> a) utilizando a aproximação GGA b) utilizando a aproximação LDA	44
5.4	Estrutura de bandas do <i>bulk</i> de InAs na fase wurtzita utilizando aproximação GGA	44
5.5	Estrutura de bandas para fase de <i>bulk</i> de InAs na fase wurtzita utilizando aproximação LDA	45

5.6	Estruturas de bandas do <i>bulk</i> de InAs na fase <i>zinc blende</i> utilizando a aproximação GGA.	46
5.7	Região de mínimo da faixa de condução representado na figura 5.6	46
5.8	Geometria atômica otimizada dos nanofios de InAs orientados ao longo da direção [111] derivados da fase de <i>bulk zinc blende</i> com os seguintes diâmetros (a) 1.32 nm; (b) 1.81 nm (c) 2.31 nm.	48
5.9	Geometria atômica otimizada dos nanofios de InAs orientados ao longo da direção [0001] derivados da fase de <i>bulk wurtzita</i> com os seguintes diâmetros (a) 0.82 nm; (b) 1.62 nm, e (c) 2.81 nm.	48
5.10	Geometria atômica otimizada dos nanofios de InAs orientados ao longo da direção [0001] derivados da fase de <i>bulk wurtzita</i> com os seguintes diâmetros (a) 1.32 nm; (b) 2.10 nm, e (c) 2.97 nm.	49
5.11	Estruturas de bandas dos nanofios derivados da fase de <i>bulk zinc blende</i> representados na figura 5.8 com os seguintes diâmetros a) 1.32 nm, b) 2.21 nm e c) 2.32 Å	50
5.12	Estruturas de bandas dos nanofios derivados da fase de <i>bulk wurtzita</i> representados nas figura 5.12 com os seguintes diâmetros a) 8.263 nm, b) 1.62 nm e c) 2.81 nm	50
5.13	Estruturas de bandas dos nanofios derivados da fase de <i>bulk wurtzita</i> representados na figura 5.13 com os seguintes diâmetros a) 1.32 nm, b) 2.10 nm c) 2.97 nm.	51
5.14	Diferença entre o nível do topo da banda de valência e o nível imediatamente abaixo, em função do diâmetro dos NWs de InAs	51
5.15	Massas efetivas de elétrons e buracos para os três tipos de NWs de InAs como função do diâmetro.	53
5.16	Estimativa das mobilidades de elétrons e buracos para os NWs de InAs como função do diâmetro. A referência das mobilidades de elétrons e buracos são 1×10^5 e $1 \times 10^2 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ (Abigail Lubow; Sohrab Ismail-Beigi; T. P. Ma, 2010), respectivamente.	54

Lista de Tabelas

5.1	Parâmetros de rede das fases de <i>bulk</i> do InAs: <i>zinc blende</i> (1) e wurtzita(2) utilizando as aproximações GGA e LDA.	43
5.2	Massas efetivas para o <i>bulk</i> de InAs na fase <i>zinc blende</i>	47
5.3	Massas efetivas para o <i>bulk</i> de InAs na fase wurtzita.	47
5.4	Gaps de energia e diâmetros de todos os fios analisados.	49
5.5	Massas efetivas dos NWs de InAs derivados da fase de <i>bulk zinc blende</i> mostrados na figura 5.8.	52
5.6	Massas efetivas dos NWs de InAs derivados da fase de <i>bulk wurtzita</i> mostrados nas figuras 5.9 e 5.10.	52

Sumário

1	Introdução	9
2	Metodologia	13
2.1	A equação de Schrödinger e a aproximação de <i>Born-Oppenheimer</i>	13
2.2	O princípio variacional	16
2.3	Teoria do Funcional da Densidade	17
2.4	As equações de Kohn-Sham	20
2.5	Termo de troca e correlação	23
2.6	Teoria do pseudopotencial	24
2.7	Projector augmented waves (PAWs)	28
2.8	O Código Computacional Vasp	32
3	Teoria da Massa Efetiva	33
3.1	Introdução	33
3.2	Semicondutores intrínsecos e extrínsecos	33
3.2.1	Introdução	33
3.2.2	Semicondutores intrínsecos	34
3.2.3	Semicondutores extrínsecos	34
3.3	Determinação da massa efetiva do elétron	35
3.3.1	Equações de movimento	37
4	Confinamento Quântico e Nanofios	41

5	Resultados e Discussões	42
5.1	Estrutura cristalina do arseneto de índio	42
5.2	O <i>bulk</i> de arseneto de índio	42
5.2.1	Massas efetivas para fase de <i>bulk</i> do InAs	45
5.3	Nanofios de InAs	47
5.3.1	Massas efetivas de elétrons e buracos dos NWs de InAs	52
5.3.2	Estimativa da mobilidade de elétrons e buracos nos NWs de InAs	53
6	Conclusão	55
7	Apêndice I	57
7.1	Variação Funcional	57
7.2	Derivada Funcional	57
	Referências Bibliográficas	59

1 Introdução

Os semicondutores são a essência da eletrônica moderna. Os transistores, os detectores e os termistores são dispositivos construídos a partir de materiais semicondutores e podem ser empregados como elementos isolados de um circuito ou compondo os denominados circuitos integrados. A condutividade dos semicondutores à temperatura ambiente é intermediária às aquelas demonstradas pelos metais ($10^4 - 10^7 (\Omega cm)^{-1}$) e pelos isolantes ($10^{-10} - 10^{-20} (\Omega cm)^{-1}$) (O. Madelung; M. Schulz; H. Weiss, 1982). No zero absoluto, cristais perfeitos semicondutores comportam-se como isolantes. Contudo, sua condutividade aumenta exponencialmente com a temperatura, um comportamento contrário ao apresentado por materiais metálicos, cuja condutividade decresce frente ao aumento da temperatura, uma vez que as excitações dos modos vibracionais de rede (fônons) tornam maior a probabilidade de espalhamento de elétrons e, por conseguinte, reduzem o momento eletrônico resultante na direção do campo elétrico.

Dentre os semicondutores elementares, formados a partir dos elementos dos grupos III e V da Tabela Periódica, nosso interesse foi pelo In (grupo III) e o As (grupo V), ou seja, o InAs (WANG; YE, 2002). Tal material é bastante interessante por possuir a menor massa efetiva de elétrons e o menor gap entre os semicondutores III-V. Sua estrutura é formada por uma rede fcc (cúbica de face centrada) com dois átomos na base (In e As), sendo as coordenadas dos átomos $(0\ 0\ 0)$ e $(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4})$. Ela também pode ser visualizada como duas estruturas fcc separadas por uma distância de um quarto ao longo da diagonal do cubo. Esta estrutura é chamada *zinc blende* como pode ser visto na figura 1.1 (ASHROFT; MERMIN, 1976).

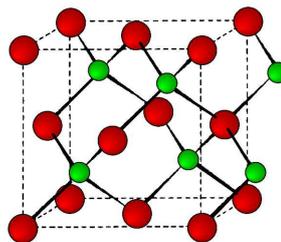


Figura 1.1: Célula unitária da estrutura cristalina *zinc blende*.

Em nosso trabalho estudamos as propriedades eletrônicas e estruturais de nanomateriais

semicondutores a fim de verificar a possibilidade de aplicações na nanotecnologia. A nanotecnologia é a capacidade de se criar dispositivos a partir de materiais em escala nano, utilizando técnicas desenvolvidas para manipulação de átomos e moléculas.

O prefixo "nano" tem origem grega e significa anão, este prefixo envolve todo tipo de desenvolvimento tecnológico dentro da escala de 0.1 a 100 nanômetros. Uma característica importante no qual é fundamentada a nanotecnologia é o fato de que o tamanho de um objeto afeta as suas propriedades eletrônicas quando atinge a escala nanométrica (10^{-9} m) (DICK, 2008).

Dentre as nanoestruturas que surgem como possíveis constituintes de futuras gerações de dispositivos eletrônicos, os nanofios (NWs) semicondutores ocupam uma posição de destaque. Estes materiais são quase unidimensionais com elétrons confinados em duas direções com uma pequena área de seção transversal como pode ser visto nas figuras 1.2, 1.3 e 1.4.

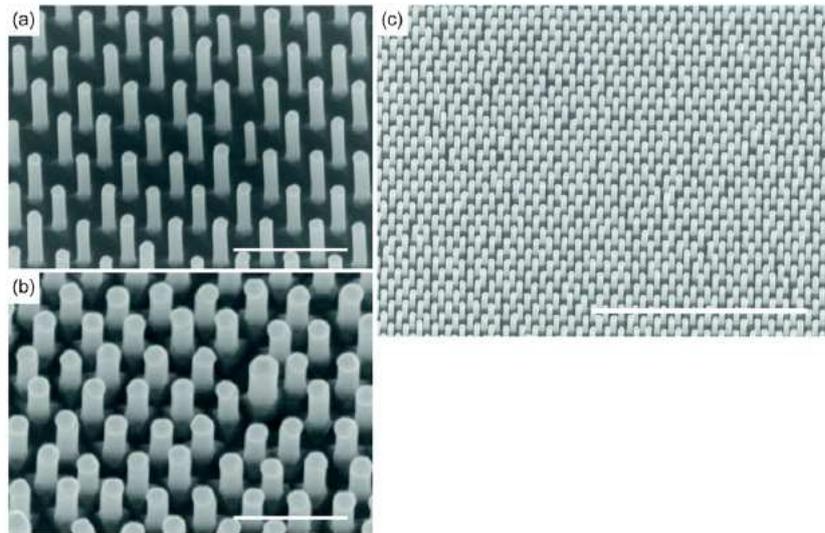


Figura 1.2: Imagens de SEM de três diferentes matrizes de nanofios de InAs crescidos perpendicularmente do substrato InAs (111)B. O espaço entre os NWs em (a)-(c) é 200 nm. (a) $D_{NW}=57 \pm 4$ nm e $l_{NW}=406 \pm 30$ nm. (b) $D_{NW}=92 \pm 5$ nm e $l_{NW}=364 \pm 21$ nm. (c) $D_{NW}=81 \pm 3$ nm e $l_{NW}=461 \pm 26$ nm, onde D e l são os diâmetros e os comprimentos dos NWs, respectivamente. A barra de escala é de $3\mu\text{m}$. (PERSSON et al., 2009)

A existência de técnicas de sínteses de NWs permitem o controle em escala atômica de suas propriedades estruturais. Dadas as reduzidas dimensões dos NWs, pequenas mudanças nas suas propriedades estruturais, como diâmetro ou eixo de crescimento, acabam resultando em importantes variações nas suas propriedades eletrônicas (NANOTUBES..., 2007; MESSING et al., 2009; PERSSON et al., 2009).

O assunto principal da nossa pesquisa são os nanofios de InAs, em geral, calculamos as suas propriedades eletrônicas e estruturais, tais como: *gaps* de energia e massas efetivas. A escolha

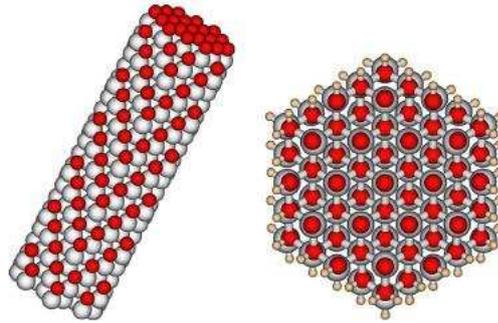


Figura 1.3: Nanofio de InP saturado com átomos de hidrogênio crescido na direção (111) e sua seção transversal.(SCHMIDT et al., 2005)

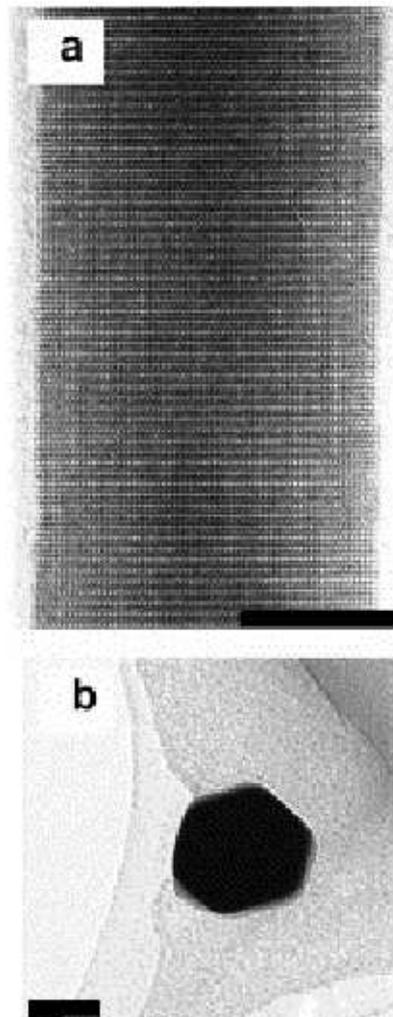


Figura 1.4: a) Imagem de TEM de alta resolução de um nanofio de InAs crescido na direção [111]. A escala da barra possui 10 nm. b) Vista superior do fim de um fio de InAs crescido na direção [111]. A escala da barra possui 30 nm.

do InAs é motivada por suas propriedades eletrônica, ou seja, o baixo valor do *gap* (somente 0.35 eV) e baixa massa efetiva de elétrons ($m^* = 0.023m_0$). Como a massa efetiva é pequena a mobilidade deve ser alta, esta característica é interessante para aplicações em dispositivos de alta velocidade(C. Thelander et al., 2004).

Neste trabalho, primeiramente analisamos de forma detalhada as fases de *bulk* do InAs:*zinc blende* e *wurtzita*. Em seguida, investigamos NWs de InAs derivados de ambas as fases de *bulk* com a finalidade de compreender melhor sobre as mudanças provocadas pelo confinamento quântico nas propriedades eletrônicas.

Nossos resultados mostram que ao diminuirmos o diâmetro dos NWs, o aumento das massas efetivas eletrônicas é verificado, no entanto, para buracos foi observado um comportamento contrário (Cláudia L. dos Santos et al., 2010). A partir dessa informação, nosso modelo mostra que as mobilidades eletrônicas dos Nws serão menores que a do *bulk*, mas ainda alta. Além disso, as mobilidades dos buracos apresentaram valores até cinco vezes maior quando comparada ao mesmo. Este resultado é totalmente inesperado para nanoestruturas.

No capítulo 2 descreveremos a metodologia utilizada, neste discutiremos sobre a Teoria do Funcional da Densidade(DFT), os métodos do pseudopotencial e PAW (Projector Augmented Waves) e o código computacional VASP(Vienna *ab initio* simulation package). Nos capítulos 3 e 4 explicaremos, de forma breve, a teoria da massa efetiva e a definição de confinamento quântico, respectivamente. Finalmente, nos capítulos 5 e 6 serão descritos nossos resultados e conclusões.

2 Metodologia

Neste trabalho utilizamos cálculos de 'primeiros princípios' ou *ab initio*, que baseiam-se nas leis fundamentais da mecânica quântica. Os métodos *ab initio* objetivam a determinação das propriedades fundamentais da matéria associados ao Hamiltoniano fundamental, sem qualquer forma de parametrização, sendo assim considerado teoricamente puro. A vantagem deste método é o alto nível de confiabilidade dos resultados obtidos.

Naturalmente sabemos que este método têm suas limitações, sobretudo o tamanho dos sistemas estudados. Mas, o recente desenvolvimento tecnológico e a implementação de técnicas permite atualmente o tratamento de sistemas com algumas centenas de átomos.

Nesta seção, escreveremos brevemente sobre algumas das principais técnicas em simulações computacionais de materiais que permitiram uma evolução significativa no conhecimento da matéria e que empregamos em nossa pesquisa (VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2004).

2.1 A equação de Schrödinger e a aproximação de Born-Oppenheimer

O principal objetivo no estudo das propriedades da matéria utilizando-se da mecânica quântica é resolver a equação de Schrödinger não-relativística e independente do tempo para muitos corpos:

$$\hat{H}\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E_i\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \quad (2.1)$$

onde \hat{H} é o operador Hamiltoniano para um sistema molecular consistindo de M núcleos e N elétrons na ausência de campos elétrico e magnético. Temos, ainda que, \hat{H} é um operador diferencial que representa a energia total:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (2.2)$$

onde, os subíndices A e B correspondem aos M núcleos enquanto i e j aos N elétrons do sistema.

Os primeiros dois termos descrevem a energia cinética de elétrons e núcleos, respectivamente, onde o operador Laplaciano ∇_q^2 é definido como um operador diferencial de soma (em coordenadas cartesianas), ou seja:

$$\nabla_q^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_q^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_q^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_q^2} \quad (2.3)$$

e M_A é a massa do núcleo A em múltiplos da massa de um elétron. Os três termos restantes do Hamiltoniano definem a parte potencial do Hamiltoniano e representam as interação eletrostática atrativa entre núcleos e elétrons e o potencial repulsivo devido as interações elétron-elétron e núcleo-núcleo, respectivamente. Onde, r_{pq} (e similarmente R_{pq}) é a distância entre as partículas p e q, isto é, $r_{pq} = |\vec{r}_p - \vec{r}_q|$ e $\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N)$ representa a função de onda dos i-ésimos estados do sistema, no qual é dependente de 3N coordenadas espaciais \vec{r}_i e N coordenadas de spin de elétrons s_i , no qual são coletivamente denominadas \vec{x}_i e 3M coordenadas espaciais dos núcleos, \vec{R}_i . A função de onda Ψ_i contém todas as informações que podem possivelmente ser conhecidas sobre o sistema quântico em questão. Finalmente, E_i é o valor numérico da energia do estado descrito por Ψ_i .

A equação de Schrödinger pode ser simplificada ainda mais se nós aproveitarmos a diferença significativa entre a massa dos núcleos e elétrons. Mesmo o mais leve de todos os núcleos, o próton (H), pesa 1800 vezes mais que a massa de um elétron. A partir disso, sabemos que os núcleos se movem muito mais devagar que os elétrons. A consequência prática é que nós podemos ter um ponto de vista extremo e considerar que os elétrons se deslocam no campo de núcleos fixos. Esta é a famosa aproximação *Born-Oppenheimer*. Então, supondo que os núcleos estão fixos no espaço e não se movem, sua energia cinética é nula e a energia potencial devido à repulsão núcleo-núcleo é meramente uma constante. Assim, o Hamiltoniano dado na equação 2.2, reduz-se ao chamado Hamiltoniano eletrônico

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{i>j}^N + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (2.4)$$

A solução da equação de Schrödinger com \hat{H}_{elec} é a função de onda eletrônica Ψ_{elec} e a energia eletrônica E_{elec} , onde Ψ_{elec} dependerá somente das coordenadas dos elétrons, enquanto as coordenadas dos núcleos serão mostradas parametricamente e não explicitamente em Ψ_{elec} . A energia total E_{tot} será a soma da E_{elec} e a constante do termo de repulsão nuclear, $E_{nuc} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}$, isto é,

$$\hat{H}_{elec} \Psi_{elec} = E_{elec} \Psi_{elec} \quad (2.5)$$

onde,

$$E_{tot} = E_{elec} + E_{nuc} \quad (2.6)$$

O potencial atrativo exercido sobre os elétrons devido aos núcleos, ou seja, o valor esperado segundo o operador \hat{V}_{Ne} na equação 2.4, é também denominado frequentemente como potencial externo, V_{ext} , na teoria do funcional da densidade (DFT). Temos que o potencial externo não é necessariamente limitado ao campo nuclear, mas pode incluir os campos externos magnético ou elétrico e etc. A partir de agora, nós consideraremos somente o problema eletrônico das equações 2.4 e 2.6 e o subscrito 'elec' será descartado.

A função de onda Ψ em si não é um observável. A interpretação física pode somente ser associada como o quadrado da função de onda, onde,

$$|\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \quad (2.7)$$

representa a probabilidade que os elétrons 1,2,...,N são encontrados simultaneamente em elementos de volume $d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N$. Visto que os elétrons são indistinguíveis, esta propriedade não deve mudar se as coordenadas de quaisquer dois elétrons (aqui i e j) são trocadas, ou seja,

$$|\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_i, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N)|^2 = |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_j, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_N)|^2. \quad (2.8)$$

Assim, as duas funções de onda podem diferir por um número complexo unimodular $e^{i\phi}$. Isto pode ser observado somente em duas possibilidades na natureza:

1. As duas funções são idênticas (função de onda simétrica, aplicada a partículas chamadas *bósons* no qual possuem spin inteiro, incluindo zero);
2. A troca conduz a uma mudança de sinal (função de onda antissimétrica, aplicada à *férmions*, no qual o spin é metade do inteiro).

Sabemos que elétrons são férmions com spin $\frac{1}{2}$ e Ψ tem que ser antissimétrica com respeito a troca de coordenadas espaciais e spin de quaisquer dois elétrons:

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_i, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_n) = -\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_j, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_N) \quad (2.9)$$

Em breve nós encontraremos a consequência deste princípio de antissimetria, no qual representa na mecânica quântica a generalização do princípio de exclusão de Pauli (dois elétrons não podem ocupar o mesmo estado). Uma consequência lógica da interpretação da probabilidade

da função de onda é que a integral da equação 2.7 será um. Em outras palavras, a probabilidade de encontrar os N elétrons em qualquer lugar do espaço deve ser exatamente igual a um,

$$\int \cdots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N = 1 \quad (2.10)$$

A função de onda no qual satisfaz a equação 2.10 deve ser normalizada.

2.2 O princípio variacional

O que nós precisamos fazer para resolver a equação de Schrödinger para uma molécula arbitrária é primeiro selecionar o operador Hamiltoniano específico do sistema em questão. Para este fim nós precisamos conhecer aquelas partes do Hamiltoniano \hat{H} que são específicas para o sistema em mãos. A equação 2.4 revela que a única informação que é dependente da molécula é o número de elétrons no sistema, N , e o potencial externo V_{ext} . O último é em nossos casos completamente determinado através das posições e cargas de todos os núcleos na molécula. Todas as partes restantes, tais como o operador representando a energia cinética ou a repulsão elétron-elétron, são independentes da molécula analisada. No segundo passo nós temos que encontrar as autofunções Ψ_i e os autovalores correspondentes E_i de \hat{H} . Uma vez que Ψ_i são determinadas, todas as propriedades de interesse podem ser obtidas pela aplicação de operadores apropriados a função de onda. Infelizmente, este simples programa é de quase nenhuma relevância prática, portanto, somente para poucos sistemas atômicos e moléculas (exceções triviais), a solução exata da equação de Schrödinger é conhecida.

Contudo, a situação não é totalmente desanimadora. Existe uma receita para se aproximar sistematicamente a função de onda do estado fundamental Ψ_0 , isto é, o estado de menor energia. Este é o *princípio variacional*, no qual detém uma posição muito importante em todas as aplicações da mecânica quântica. Lembramos da mecânica quântica padrão que o valor esperado de um observável particular representado pelo operador adequado \hat{O} utilizando qualquer (possivelmente complexa) função de onda Ψ_N normalizada, é dado por

$$\int \dots \int \Psi_N^* \hat{O} \Psi_N d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N = \langle \Psi_N | \hat{O} | \Psi_N \rangle \quad (2.11)$$

onde nós introduzimos a conveniente *notação de bracket* para integrais. O asterisco usado em Ψ_N^* significa complexo conjugado de Ψ_N .

O princípio variacional afirma agora que a energia determinada através da equação 2.12 como o valor esperado do Hamiltoniano \hat{H} qualquer que encontrou Ψ_N será um superior vincu-

lado à verdadeira energia do estado fundamental, isto é,

$$\langle \Psi_N | \hat{H} | \Psi_N \rangle = E_N \geq E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \quad (2.12)$$

onde a igualdade vale se e somente se Ψ_N é igual a Ψ_0 .

Antes de continuarmos façamos uma breve pausa, pois nas equações 2.11 e 2.12 nós encontramos pela primeira vez o principal conceito matemático da teoria do funcional da densidade. As equações 2.11 e 2.12 são chamadas de funcionais, pois as mesmas atribuem um número à E_N a fim de determinar uma função Ψ_N . Dito de uma forma diferente podemos dizer que um funcional é uma função cujo seu argumento é em si uma função.

Para diferenciar um funcional de uma função, por escrito, temos que a função geralmente emprega parênteses para o argumento. Daí, $f(x)$ é uma função da variável x enquanto $F\{f\}$ é um funcional da função. Logo, os valores esperados do operador $\langle \hat{O} \rangle$ na equação 2.11 são funcionais e dependem da função Ψ_N inserida.

Retornando ao princípio variacional, a estratégia para encontrar o estado fundamental e sua respectiva função de onda deve ser o seguinte: é preciso minimizar o funcional $E[\Psi]$, pesquisando através de todas as N funções aceitáveis.

A função no qual nos fornece a menor energia será Ψ_0 e a respectiva energia será a do estado fundamental E_0 . A energia pode ser expressada da seguinte forma:

$$E_0 = \min_{\Psi \rightarrow N} E[\Psi] = \min_{\Psi \rightarrow N} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (2.13)$$

onde $\Psi \rightarrow N$ indica que Ψ é uma das N funções de onda permitidas. Contudo, realizar uma pesquisa com todas as N funções não é uma tarefa muito fácil, mas nós podemos aplicar o princípio variacional para os subconjuntos de todas as funções possíveis. Normalmente escolhe-se estes subconjuntos de tal maneira que a minimização da equação 2.13 pode ser feita em algum esquema algébrico. O resultado será a melhor aproximação para a função de onda exata que pode ser obtida através de um subconjunto particular.

Um exemplo típico desta aproximação é a de *Hartree Fock* onde um subconjunto consiste de todos os produtos antissimétricos (determinante de Slater) composto de N orbitais de spin.

2.3 Teoria do Funcional da Densidade

No ano de 1964, o norte-americano de origem austríaca Walter Kohn publicou, em parceria com seu aluno francês Pierre Hohenberg, um artigo (HOHENBERG; KOHN, 1964) onde foi

apresentado uma proposta para cálculos de energia total que baseou-se não em funções de onda, mas na densidade eletrônica. Contudo, havia o problema de determinar na prática a densidade eletrônica normalmente representada por $\rho(\vec{r})$. A resposta chegou no ano seguinte num artigo de Kohn e Lu Sham (KOHN; SHAM, 1965). Estes dois artigos são a base da Teoria do Funcional da Densidade (DFT, *Density Functional Theory*).

Resumidamente, a DFT transforma a equação de Schrödinger de N elétrons com a função de onda de $3N$ variáveis em uma equação da densidade eletrônica com apenas três variáveis.

Teorema 1 (Primeiro Teorema de Hohenberg-Kohn). *O potencial V_{ext} sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade $\rho(\vec{r})$ (HOHENBERG; KOHN, 1964).*

Prova: Começemos considerando dois potenciais externos V_{ext} e V'_{ext} no qual ambos diferem por mais de uma constante (já que a função de onda e, conseqüentemente, a densidade de carga permanecerão inalterados se uma constante é adicionada ao potencial, temos que exigir desde o início que os dois potenciais externos se diferenciem não apenas por uma constante), mas que ambos darão origem à uma mesma densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ associada com os correspondentes estados fundamentais não degenerados de N partículas. Aqueles dois potenciais externos são parte de dois Hamiltonianos no qual somente diferem pelo potencial externo, ou seja, $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}$ e $\hat{H}' = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}'_{ext}$. Os dois Hamiltonianos \hat{H} e \hat{H}' pertencem a duas diferentes funções de onda do estado fundamental, Ψ e Ψ' , e suas respectivas energias, E_0 e E'_0 , com $E_0 \neq E'_0$. Contudo, nós assumiremos que ambas as funções de onda darão origem a mesma densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ (isto é possível, mas, a forma da construção da densidade eletrônica é feita a partir da função de onda, ou seja, $\rho(\vec{r}) = \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N$ não é única). Utilizando a seção anterior temos: $V_{ext} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi \Rightarrow \rho(\vec{r}) \Leftarrow \Psi' \Leftarrow \hat{H}' \Leftarrow \hat{V}'_{ext}$. Conseqüentemente Ψ e Ψ' são diferentes, mas nós podemos usar Ψ' como uma função teste para \hat{H} . Utilizando o princípio variacional temos que:

$$E_0 < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle \quad (2.14)$$

como os dois Hamiltonianos diferem somente pelo potencial externo temos:

$$E_0 < E'_0 + \langle \Psi' | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} - \hat{T} - \hat{V}_{ee} - \hat{V}'_{ext} | \Psi' \rangle \quad (2.15)$$

Lembrando que: $\rho(\vec{r}) = \langle \Psi | \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) | \Psi \rangle$ e $\hat{V} = \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i)$ (VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2004). Temos:

$$\langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^N \int d^3 r_1 \dots \int d^3 r_N \Psi^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) v(\vec{r}_i) \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.16)$$

ou ainda,

$$\langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^N \int d^3 r \int d^3 r_1 \dots \int d^3 r_i v(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \int d^3 r_{i+1} \dots \int d^3 r_N \Psi^* \Psi = \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d^3 r \quad (2.17)$$

Utilizando o resultado da equação 2.17 teremos:

$$E_0 < E'_0 - \int \rho(\vec{r}) [V_{ext}(\vec{r}) - V'_{ext}(\vec{r})] d^3 r. \quad (2.18)$$

Se repetirmos o procedimento para $\langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle$ teremos:

$$E'_0 < E_0 - \int \rho(\vec{r}) [V'_{ext}(\vec{r}) - V_{ext}(\vec{r})] d^3 r. \quad (2.19)$$

Somando as equações 2.18 e 2.19 teremos: $E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0$. Logo, percebemos que a equação anterior é falsa, isto conclui a prova de que não pode haver dois V_{ext} diferentes capazes de nos fornecer uma mesma densidade eletrônica, ou, em outras palavras, que a densidade do estado fundamental determina unicamente o potencial externo V_{ext} .

Teorema 2 (Segundo Teorema de Hohenberg-Konh). *A energia do estado fundamental $E_0(\rho)$ é mínima para a densidade $\rho(\vec{r})$ exata,*

$$E[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle. \quad (2.20)$$

Prova: Seja $\rho(\vec{r})$ a densidade de um determinado estado (este estado não pode se tratar do estado fundamental). Consideremos que a densidade ρ_0 do estado fundamental provém do Hamiltoniano $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}$. Então,

$$\rho \neq \rho_0 \Rightarrow \Psi \neq \Psi_0 \Rightarrow E > E_0$$

$$\rho = \rho_0 \Rightarrow \Psi = \Psi_0 \Rightarrow E = E_0$$

Em outras palavras, o teorema afirma que $E[\rho(\vec{r})]$ é um funcional de $\rho(\vec{r})$, no qual seu valor mínimo é obtido através da densidade eletrônica do estado fundamental.

Reescrevendo a equação 2.20 de outra forma temos:

$$E[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (2.21)$$

ou ainda,

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (2.22)$$

Na equação 2.22 $F[\rho(\vec{r})]$ é um *funcional universal* válido para qualquer sistema.

Agora, escrevendo a equação 2.22 para o estado fundamental temos:

$$E[\rho_0] = \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{V}_{ext} | \Psi_0 \rangle \quad (2.23)$$

Sabemos que ρ_0 e ρ determinam Ψ_0 e Ψ respectivamente, e considerando que ρ_0 e todos os ρ são determinados por algum potencial externo, então podemos aplicar o teorema variacional, daí

$$E[\Psi_0] < E[\Psi] \quad (2.24)$$

$$\langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{V}_{ext} | \Psi_0 \rangle < \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (2.25)$$

$$F[\rho_0] + \langle \Psi_0 | \hat{V}_{ext} | \Psi_0 \rangle < F[\rho] + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (2.26)$$

$$E[\rho_0] < E[\rho] \text{ c.q.d.} \quad (2.27)$$

2.4 As equações de Kohn-Sham

A partir das equações de Kohn-Sham é possível encontrar a densidade eletrônica do estado fundamental. Na aproximação de Kohn-Sham, a energia cinética T da equação 2.21 é dividida em duas partes: uma delas representa a energia cinética de um gás de elétrons não interagentes T_N e a outra a energia de correlação V_C . O segundo termo da equação 2.21 representa a interação elétron-elétron, V_{ee} , e também será dividido em duas partes: V_H e V_{EX} . Onde V_H descreve a interação coulombiana entre os elétrons (potencial de Hartree) e V_{EX} é o termo de troca.

Assim a equação 2.21 pode ser escrita da seguinte forma,

$$E[\rho] = T_N[\rho] + V_C[\rho] + V_H[\rho] + V_{EX}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (2.28)$$

e ainda, juntando o primeiro e o quarto termo da equação 2.28, ou seja, $V_{EXC}[\rho] = V_{EX}[\rho] + V_C[\rho]$ feito isso a equação 2.28 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$E[\rho] = T_N[\rho] + V_H[\rho] + V_{EXC}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (2.29)$$

ou seja,

$$E[\rho] = T_N[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + V_{EXC}[\rho] + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}') d\vec{r}d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.30)$$

Temos acima um funcional que associa-se a um sistema de elétrons não interagentes entre si, pois $T_N[\rho]$ não corresponde à energia cinética do sistema real. O termo $V_{ext}[\rho]$ é mais complicado pois nele está contido todas as informações excluídas de outros termos. A condição de mínimo para o funcional de energia $\delta E[\rho(\vec{r})] = 0$, deve ser restrita, pois existe um vínculo, fazendo com que o número de elétrons seja constante. O vínculo de número de elétrons é dado por:

$$\int \rho(\vec{r})d\vec{r} - N = 0 \quad (2.31)$$

Utilizando o método dos multiplicadores de Lagrange e incluindo o vínculo do número de elétrons temos que o funcional minimizado será:

$$E[\rho(\vec{r})] - \mu \left[\int \rho(\vec{r})d\vec{r} - N \right] \quad (2.32)$$

onde μ é o potencial químico do sistema e o multiplicador de Lagrange.

Encontremos agora o mínimo da equação 2.32 que consiste em fazer as derivadas funcionais em torno da densidade eletrônica então:

$$\frac{\delta}{\delta \rho} \{E[\rho] - \mu \left[\int \rho(\vec{r})d\vec{r} - N \right]\}_{\rho=\rho_0} = 0 \quad (2.33)$$

A fim de facilitar a compreensão das equações de Kohn-Sham, vamos analisar primeiramente o caso de N elétrons não interagentes submetidos a um potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$. Logo, a expressão 2.30 torna-se:

$$E[\rho] = T_N[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (2.34)$$

daí,

$$E[\rho] = T_N[\rho] + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.35)$$

Agora, façamos a substituição 2.35 em 2.33 e minimizando como pode ser visto no apêndice 7 obteremos a seguinte equação:

$$\frac{\delta T_N[\rho_0]}{\delta \rho_0} + V_{ext}(\vec{r}) - \mu = 0 \quad (2.36)$$

Agora escreveremos $T_N[\rho] = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \int \Psi_i^* \nabla \Psi_i d\vec{r}$ e sendo a densidade de carga do estado fundamental para um sistema não interagente,

$$\rho_0 = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2$$

a solução de 2.36 pode ser obtida resolvendo a equação de Schrödinger de uma única partícula, ou seja:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla + V_{ext}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (2.37)$$

A energia do estado fundamental será dada pela soma dos autovalores, então:

$$E[\rho_0] = T_N[\rho_0] + \int \rho_0 V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} = \sum_{i=1}^N E_i \quad (2.38)$$

já para o caso de elétrons não interagentes substituiremos a equação 2.30 na relação 2.33. Então,

$$\frac{\delta}{\delta \rho} T_N[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + V_{EXC}[\rho] + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \mu \left[\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right] = 0 \quad (2.39)$$

O processo de minimização da equação anterior levará a seguinte expressão:

$$\frac{\delta T_N[\rho_0]}{\delta \rho_0} + \frac{\delta V_{ext}[\rho_0]}{\delta \rho_0} + V_{ext}(\vec{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho_0(\vec{r}') d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \mu = 0 \quad (2.40)$$

As equações 2.36 e 2.40 são similares, a única diferença entre elas e que na equação 2.36 existe um potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, já na equação 2.40 temos um potencial efetivo dado por:

$$V_{KS} = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta V_{EXC}[\rho_0]}{\delta \rho_0} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho_0(\vec{r}') d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.41)$$

onde por definição usamos $V_{EXC} = \frac{\delta V_{EXC}[\rho_0]}{\delta \rho_0}$.

O potencial mencionado na equação anterior é conhecido como potencial de Kohn-Sham. Logo, a equação de uma única partícula para um sistema de elétrons não interagentes será:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} + V_{eff}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (2.42)$$

onde,

$$\rho_0(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.43)$$

As expressões 2.41, 2.42 e 2.43 são conhecidas como equações de Kohn-Sham, as autofunções $\Psi_i(\vec{r})$ são os orbitais de Kohn-Sham e as energias E_i são os correspondentes autovalores de Kohn-Sham.

Observando a equação $\rho_0(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2$ logo percebemos que a mesma não pode ser resolvida sem o prévio conhecimento de $\Psi_i(\vec{r})$, e ainda, para construirmos $V_{eff}(\vec{r})$ é necessário conhecer $\rho_0(\vec{r})$ que depende de $\Psi_i(\vec{r})$. Portanto, a solução da equação 2.42 trata-se de um cálculo autoconsistente.

O processo na DFT para a determinação da densidade do estado fundamental é:

- supõe-se um valor inicial $\rho_i(\vec{r})$ para a densidade fundamental $\rho_0(\vec{r})$;
- resolve-se a equação 2.42 e as funções $\Psi(\vec{r})$ são determinadas;
- a partir das funções $\Psi(\vec{r})$ encontradas determina-se uma nova densidade $\rho_N(\vec{r})$;
- compara-se a nova densidade com a densidade anterior (N-1), se $\rho_N(\vec{r}) \approx \rho_{N-1}(\vec{r})$, então ρ_N é a densidade procurada, caso contrário o ciclo recomeça novamente.

A partir da determinação autoconsistente de $\rho(\vec{r})$, a energia do estado fundamental pode ser obtida.

A DFT é uma teoria exata, mas quando a mesma é aplicada em sistemas reais, algumas aproximações devem ser usadas para o funcional de troca-correlação, $E_{EXC}[\rho]$. As aproximações mais utilizadas são: a da densidade local (LDA) e do gradiente generalizado (GGA).

2.5 Termo de troca e correlação

Como comentado anteriormente, a implementação prática da DFT via equação de Kohn-Sham necessita de aproximações para o termo de troca e correlação. Em cálculos *ab initio* as aproximações mais utilizadas para este termo são: a LDA (aproximação da densidade local) e a GGA (aproximação do gradiente generalizado). Estas são genericamente dadas por:

$$E_{EXC}(LDA) = \int E_{EXC}((\rho)(\vec{r}))\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.44)$$

$$E_{EXC}(GGA) = \int E_{EXC}((\rho)(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.45)$$

Em 2.44 consideramos que a energia de troca e correlação do sistema é obtida pela integral em cada ponto do espaço da energia de troca e correlação por partícula de um gás de elétrons homogêneo, $E_{EXC}(\rho(\vec{r}))$ multiplicada pela densidade eletrônica do sistema. Este é o termo de troca e correlação para sistemas eletrônicos uniformes, como um gás de elétrons sujeitos a um potencial positivo uniforme. A partir dessa informação a aproximação LDA falha ao descrever sistemas que apresentem inhomogeneidades na distribuição da densidade eletrônica.

Mas, o observado realmente é que a aproximação LDA descreve muito bem sistemas sólidos covalentes e cristais semicondutores. As falhas da LDA surgem mais claramente, por exemplo, em sistemas como semicondutores dopados.

Já em 2.45 com o intuito de superar a limitação da aproximação LDA foi desenvolvida a aproximação, GGA, onde considera-se que a energia de troca e correlação por partícula do sistema é função da densidade de carga e de seu gradiente em cada ponto do espaço. A aproximação GGA implica em geral um maior custo computacional nos cálculos realizados na DFT.

2.6 Teoria do pseudopotencial

Analisando a configuração de um átomo, como ilustrado na figura 2.1, percebemos que no centro temos o núcleo atômico circundado por uma nuvem de elétrons de caroço que são fortemente ligados ao núcleo, e mais afastados se encontram os elétrons de valência. Como estes últimos estão ligados mais fracamente ao núcleo atômico, temos que as propriedades dos sólidos dependem mais deles do que dos elétrons de caroço.

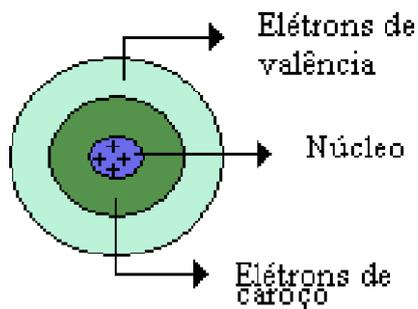


Figura 2.1: Figura ilustrativa de um átomo hipotético

A partir dessa informação serão utilizadas pseudofunções de onda que corresponderão somente aos elétrons de valência, pois sabemos que os elétrons de caroço não participam das ligações químicas e o caroço permanece inalterado em diferentes ambientes químicos.

O método dos pseudopotenciais tem a função de simplificar os cálculos de estrutura eletrônica, substituindo elétrons de caroço e o forte potencial iônico por um pseudopotencial atuando

em pseudofunções de valência. Nesta aproximação a energia total é obtida através da substituição da densidade eletrônica total pela de valência e o potencial externo pelo pseudopotencial.

Consideremos que os estados eletrônicos presentes em moléculas e sólidos sejam divididos em dois tipos: os de caroço e os de valência, como ilustrado na figura anterior. Sabemos que os elétrons da camada de valência são responsáveis pelas ligações químicas, uma aproximação razoável é considerar somente os graus de liberdade dos elétrons de valência em cálculos de propriedades eletrônicas de moléculas e sólidos.

A primeira proposta de separação eletrônica foi de Herring (Convers Herring, 1940) em 1940, esta consistia em descrever a função de onda real da valência atômica $|\Psi\rangle$ como uma função de onda arbitrária suave $|\Phi\rangle$ mais uma combinação linear de estados de caroço $|\Phi_c\rangle$, de forma que $|\Psi\rangle$ fosse ortogonal aos estados de caroço. Logo,

$$|\Psi\rangle = |\Phi\rangle + \sum_c b_c |\Phi_c\rangle. \quad (2.46)$$

Sabemos que a função de onda real apresenta muitos nós próximo à origem, entretanto, a função de onda suave $|\Phi\rangle$ tem como característica principal o fato de ser mais suave que a função de onda real.

Devido a ortogonalidade entre a função de onda real e a combinação dos estados de caroço, temos que:

$$\langle \Phi_c | \Psi \rangle = \langle \Psi | \Phi_c \rangle = 0. \quad (2.47)$$

Os coeficientes b_c podem ser determinados da seguinte maneira:

$$\langle \Phi'_c | \Psi \rangle = \langle \Phi'_c | \Phi \rangle + \sum_c b_c \langle \Phi'_c | \Phi_c \rangle$$

$$0 = \langle \Phi'_c | \Phi \rangle + \sum_c b_c \delta_{(c',c)}$$

$$0 = \langle \Phi'_c | \Phi \rangle + b_c$$

logo,

$$b_c = -\langle \Phi'_c | \Phi \rangle. \quad (2.48)$$

Substituindo 2.48 em 2.46, temos:

$$|\Psi\rangle = |\Phi\rangle - \sum_c |\Phi_c\rangle \langle \Phi_c | \Phi \rangle. \quad (2.49)$$

O método de Herring apresentava alguns problemas, como por exemplo: dificuldade na convergência do sistema, a complexidade dos termos de ortogonalização e a demora dos cálculos. A partir dessas dificuldades em 1959 Phillips e Kleinman (James C. Phillips; Leonard Kleinman, 1959) e mais tarde Austin, Heine e Sham (B. J. Austin; V. Heine; L. J. Sham, 1962) mostraram que era possível através de um método menos complexo conhecido como pseudopotencial determinar os mesmos autovalores da equação de Khom-Sham proposto por Herring.

Phillips e Kleinman demonstraram que as funções de onda podiam ser obtidas a partir de um potencial repulsivo (\hat{V}_R), este cancelaria parcialmente o potencial atrativo (\hat{V}_c) dos caroços, dando origem a um potencial efetivo (\hat{V}_{ef}), sendo menos atrativo e denominado pseudopotencial (\hat{V}^{PS}). Temos que o potencial repulsivo é obtido através da equação de Khom-Sham, assim:

$$\hat{H}|\Psi\rangle = \varepsilon|\Psi\rangle \quad (2.50)$$

$$(\hat{T} + \hat{V})|\Psi\rangle = \varepsilon|\Psi\rangle \quad (2.51)$$

onde \hat{T} é a energia cinética, \hat{V} é o potencial efetivo sentido pelos elétrons e $|\Psi\rangle$ é a função de onda real. Aplicando a mesma equação na função de onda do caroço atômico tem-se:

$$\hat{H}|\Phi_c\rangle = \varepsilon_c|\Phi_c\rangle \quad (2.52)$$

Utilizando as equações 2.51 e 2.52 e a proposta de Herring 2.46 temos:

$$\begin{aligned} \hat{H}|\Phi\rangle - \sum_c |\Phi_c\rangle \langle \Phi_c | \Phi \rangle &= \varepsilon(|\Phi\rangle - \sum_c |\Phi_c\rangle \langle \Phi_c | \Phi \rangle) \\ \hat{H}|\Phi\rangle - \sum_c \hat{H}|\Phi_c\rangle \langle \Phi_c | \Phi \rangle &= \varepsilon|\Phi\rangle - \sum_c \varepsilon|\Phi_c\rangle \langle \Phi_c | \Phi \rangle \\ \hat{H}|\Phi\rangle - \sum_c \varepsilon_c|\Phi_c\rangle \langle \Phi_c | \Phi \rangle &= \varepsilon|\Phi\rangle - \sum_c \varepsilon|\Phi_c\rangle \langle \Phi_c | \Phi \rangle \\ \hat{H}|\Phi\rangle + \sum_c (\varepsilon - \varepsilon_c)|\Phi_c\rangle \langle \Phi_c | \Phi \rangle &= \varepsilon|\Phi\rangle \\ (\hat{H} + \sum_c (\varepsilon - \varepsilon_c)|\Phi_c\rangle \langle \Phi_c |) |\Phi\rangle &= \varepsilon|\Phi\rangle \end{aligned} \quad (2.53)$$

onde $|\Phi\rangle$ é uma pseudofunção de onda suave. Temos que $\varepsilon > \varepsilon_c$ e $\sum_c (\varepsilon - \varepsilon_c)|\Phi_c\rangle \langle \Phi_c |$ é um termo repulsivo de potencial \hat{V}_R , de modo que $\hat{V} + \hat{V}_R = \hat{V}^{PS}$, sendo \hat{V}^{PS} um pseudopotencial, logo:

$$(\hat{T} + \hat{V})|\Phi\rangle = \varepsilon|\Phi\rangle \quad (2.54)$$

o que implica em,

$$V^{\hat{P}S}|\Phi\rangle = (\hat{V} + \hat{V}_R)|\Phi\rangle \quad (2.55)$$

A equação 2.54 nos mostra que o hamiltoniano $\hat{H} = \hat{T} + V^{\hat{P}S}$ aplicado a uma pseudofunção de onda suave $|\Phi\rangle$ apresenta o mesmo autovalor do hamiltoniano $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ aplicado à função de onda real $|\Psi\rangle$. Austin, Heine e Sham mostraram que a forma do pseudopotencial não é única.

O termo repulsivo \hat{V}_R do pseudopotencial aplicado à pseudofunção de onda $|\Phi\rangle$ pode ser representado da seguinte maneira:

$$\hat{V}_R|\Phi\rangle = \sum_c \langle F_c|\Phi_c\rangle \langle \Phi_c|\Phi\rangle, \quad (2.56)$$

onde F_c é uma função arbitrária, tal que, expandindo a pseudofunção de onda de valência Φ_v numa base formada por autoestados completos, para autoestados de valência Ψ_v e estados de condução Ψ_c , e ainda, utilizando a forma geral de pseudopotencial da equação 2.56, temos que a pseudofunção de onda $|\Phi_v\rangle$ é dada por:

$$|\Phi_v\rangle = |\Psi_v\rangle + \sum_c \alpha_c |\Phi_c\rangle \quad (2.57)$$

de modo que

$$\hat{H}^{PS}|\Phi_v\rangle = \varepsilon_v|\Phi_v\rangle, \quad (2.58)$$

ou seja, apresenta o mesmo autovalor que $\hat{H}|\Psi_v\rangle = \varepsilon_v|\Psi_v\rangle$ o que prova a não unicidade na forma do pseudopotencial. Contudo, ainda era trabalhoso ortogonalização simultânea de Ψ e Φ e conseqüentemente havia dificuldade em se construir uma pseudofunção de onda com a região de valência igual à função de onda real. Outro problema estava no fato do pseudopotencial ser muito repulsivo próximo da origem, o que implica numa semelhança com a equação de Schrödinger.

Na literatura existem vários métodos para construção de pseudopotenciais e o mesmos podem ser divididos em dois grupos: (1) pseudopotenciais empíricos e (2) pseudopotenciais de primeiros princípios. O primeiro envolve sempre um conjunto de parâmetros ajustáveis os quais reproduzem algum conjuntos de dados experimentais. O segundo é construído através da resolução da equação de Schrödinger para o caso atômico. Atualmente, na literatura a segunda opção é mais utilizada, particularmente nos trabalhos de Bachelet, Hamann e Schlüter (BHS) (G. B. Bachelet; D. R. Hamann; M. Schlüter, 1982) e de Troullier e Martins (T-M) (N. Troullier; José

Luís Martins, 1991). Estes são conhecidos como pseudopotenciais de norma conservada.

2.7 Projector augmented waves (PAWs)

Em nosso trabalho a interação dos elétrons de valência e os núcleos iônicos são tratados dentro do método PAW.

O método PAW é uma combinação dos métodos APW (augmented plane waves) com a simplicidade dos pseudopotenciais descrito na seção 2.6. O método APW foi desenvolvido por Slater (J. C. Slater, 1937), onde o potencial periódico é suposto esfericamente simétrico dentro de esferas contendo os átomos e constante, fora das esferas, na região intersticial. Dentro das esferas a função de onda é expandida em harmônicos esféricos e soluções radiais da equação de Schrödinger e, fora das esferas a função de onda é expandida em ondas planas. As duas equações devem ser contínuas no raio de corte.

O objetivo do método PAW consiste na divisão da função de onda em 2 partes: uma parte são as funções envelope dentro de uma esfera de raio r e a outra parte é a pseudofunção fora desta esfera. Para $r = r_c$, onde r_c é o raio de corte temos que as funções envelope e as pseudofunções são iguais, isso acontece devido a continuidade da função de onda. E ainda, o r_c deve ser selecionado de modo que, não existam mais nodos na função de onda radial a partir deste valor de raio.

Sabemos que os elétrons do caroço estão em camadas fechadas e suas funções de onda não são encontradas na vizinhança de outros átomo, logo, participam pouco das ligações químicas. Portanto, temos que a função de onda total (também chamada de All Electrons- AE) é dada por:

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle \quad (2.59)$$

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_i |\phi_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle - \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle \quad (2.60)$$

onde, o índice i corresponde aos sítios atômicos, $|\tilde{\psi}\rangle$ é a pseudofunção de onda, que é igual à função de onda total fora das esferas, ou seja,

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle \quad r > r_c \quad (2.61)$$

O segundo termo do lado direito da equação 2.60 representa as funções parciais, onde estas

são soluções da equação de Schrödinger para o átomo isolado e são constituídas por uma função radial multiplicada por harmônicos esféricos que são dados por:

$$|\phi_i\rangle = R_{n_i l_i}(\vec{r}) \quad (2.62)$$

e funções projetoras $|\tilde{p}_i\rangle$ dentro das esferas que diferem para cada sítio atômico, onde:

$$|\psi_i\rangle = \sum_i |\phi_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi} \rangle. \quad (2.63)$$

Já o terceiro termo da equação 2.60 tem o objetivo de fazer o cancelamento da função auxiliar dentro da região atômica e a contribuição das ondas parciais fora da região atômica.

As contribuições citadas e a maneira como ocorre os 'casamentos' nos limites da esfera é imprescindível para o entendimento do método PAW.

Para a obtenção da função de onda total para um elétron dada em 2.59, é necessário a utilização de um operador linear T dado por:

$$T = 1 + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i|. \quad (2.64)$$

A função deste operador é modificar a suavidade da função de onda auxiliar em cada região atômica para que esta se transforme em uma função de onda que tenha a estrutura nodal exata. E ainda, T deve fornecer somente funções de onda ortogonais aos estados do caroço.

Sabemos que, para os elétrons do caroço os orbitais de Kohn-Sham de uma partícula tem a mesma forma das funções de valência que são representadas por:

$$|\psi_i^c\rangle = |\tilde{\psi}_i^c\rangle + |\phi_i^c\rangle - |\tilde{\phi}_i^c\rangle \quad (2.65)$$

onde, i são os estados do caroço, e ainda, utilizando a informação que os coeficientes das funções de onda parciais são iguais a unidade para os estados do caroço, logo, não é necessário determinar as funções projetoras. A partir disso, para os elétrons do caroço utilizamos a aproximação dos elétrons do caroço congelados, onde a densidade eletrônica do caroço é igual à densidade correspondente em um átomo isolado.

Utilizando a equação 2.60 para a obtenção do valor esperado A dado por:

$$\langle A \rangle = \sum_n f_n \langle \psi_n | A | \psi_n \rangle \quad (2.66)$$

onde f_n é a ocupação para os n estados. Agora, utilizaremos o operador auxiliar: $\tilde{A} = T^t A T$, para o cálculo do valor esperado de $\langle A \rangle$, logo:

$$\langle A \rangle = \sum_n f_n \langle \tilde{\psi}_n | T^t A T | \tilde{\psi}_n \rangle. \quad (2.67)$$

Reescrevendo a equação 2.60 temos:

$$|\psi_n\rangle = |\tilde{\psi}_n\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}_n \rangle \quad (2.68)$$

$$|\psi_n\rangle = |\tilde{\psi}_n\rangle + \sum_i |\phi_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}_n \rangle - \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}_n \rangle \quad (2.69)$$

$$|\psi_n\rangle = |\tilde{\psi}_n\rangle + |\psi_R^1\rangle - |\tilde{\psi}_R^1\rangle \quad (2.70)$$

onde R representam os sítios atômicos.

Para um elétron, temos que:

$$\langle \psi | A | \psi \rangle = \langle \tilde{\psi} + \sum_R (\psi_R^1 - \tilde{\psi}_R^1) | A | \tilde{\psi} + \sum_R (\psi_R^1 - \tilde{\psi}_R^1) \rangle \quad (2.71)$$

Portanto, o cálculo de qualquer valor esperado tem como resultado uma série de somas infinitas, ou seja:

$$\langle \psi | A | \psi \rangle = \langle \tilde{\psi} | A | \tilde{\psi} \rangle + \sum_R (\langle \psi_R^1 | A | \psi_R^1 \rangle - \langle \tilde{\psi}_R^1 | A | \tilde{\psi}_R^1 \rangle) + \sum_{R=R'} \dots + \sum_{R \neq R'} \dots \quad (2.72)$$

onde $R = R'$ e $R \neq R'$ se anularão quando a função de onda convergir para operadores locais e quase locais.

Incluindo os elétrons do caroço no cálculo do valor esperado, temos:

$$\langle A \rangle = \sum_n f_n [\langle \tilde{\psi} | A | \tilde{\psi} \rangle + \sum_R (\langle \psi_R^1 | A | \psi_R^1 \rangle - \langle \tilde{\psi}_R^1 | A | \tilde{\psi}_R^1 \rangle)] + \sum_{n=1}^{N_c} \langle \phi_n^c | A | \phi_n^c \rangle. \quad (2.73)$$

A energia total é dividida em três partes e é dada por (P. E. Blochl, 1994):

$$E([\tilde{\Psi}_n], R_i) = \tilde{E} - \sum_R (E_R + \tilde{E}_R^1) \quad (2.74)$$

onde \tilde{E} é a parte relacionada às ondas planas e envolve somente funções suaves e sua forma é análoga as expressões dos pseudopotenciais:

$$\begin{aligned} \tilde{E} = \sum_n \langle \tilde{\Psi}_n | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 | \tilde{\Psi}_n \rangle + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int d^3r \int d^3r' \frac{[\tilde{\rho}(\vec{r}) + \tilde{\rho}(\vec{r}')] [\tilde{\rho}(\vec{r}') + \tilde{\rho}(\vec{r})]}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \\ \int d^3r \tilde{\rho}(\vec{r}) \epsilon_{exc}(\vec{r}, [\tilde{\rho}]) + \int d^3r v(\vec{r}) \tilde{\rho}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (2.75)$$

e

$$E_R^1 = \sum_{i,j \in R} D_{i,j} \langle \phi_j | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 | \phi_i \rangle + \sum_{n \in R}^{N_c, R} \langle \phi_n^c | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 | \phi_n^c \rangle$$

$$\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int d^3r \int d^3r' \frac{\rho^1(\vec{r}) + Z(\vec{r}) [\rho^1(\vec{r}') + Z(\vec{r}')] }{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int d^3r \rho^1(\vec{r}) \epsilon_{exc}(\vec{r}, [\rho^1]) \quad (2.76)$$

e

$$\begin{aligned} \tilde{E}_R^1 = \sum_{i,j \in R} D_{i,j} \langle \tilde{\phi}_j | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 | \tilde{\phi}_i \rangle + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int d^3r \int d^3r' \frac{[\tilde{\rho}^1(\vec{r}) + \tilde{\rho}(\vec{r})] [\tilde{\rho}^1(\vec{r}') + \tilde{\rho}(\vec{r}')] }{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \\ + \int d^3r \tilde{\rho}^1(\vec{r}) \epsilon_{exc}(\vec{r}, [\tilde{\rho}^1]) + \int d^3r v(\vec{r}) \tilde{\rho}^1(\vec{r}) \end{aligned} \quad (2.77)$$

onde $\tilde{Z}(\vec{r})$ consiste em uma dependência angular da densidade do caroço. As outras partes podem ser entendidas com uma expansão de harmônicos esféricos sobre um grid radial, e ainda, a densidade de carga nuclear $-eZ(\vec{r})$ é definida como uma soma de funções δ sobre os sitios nucleares, $Z(\vec{r}) = -\sum_R Z_R \delta(\vec{r} - \vec{R})$, com Z_R sendo o número atômico.

Com o funcional de energia determinado, a partir dele podemos obter as forças e o potencial.

2.8 O Código Computacional Vasp

O VASP (Vienna *Ab initio* Simulation Package) é um pacote computacional destinado a realização de cálculos *ab initio* dentro da mecânica quântica. Este código utiliza métodos de pseudopotencial ou PAW (Projector-Augmented Wave) e um conjunto de base de ondas planas. A interação entre os íons e elétrons é descrita pelo pseudopotenciais ultrassuaves de Vanderbilt ou pelo método PAW.

Nossos cálculos foram realizados dentro do formalismo da DFT, utilizando as aproximações GGA e LDA para o potencial de troca e correlação. Os elétrons foram representados pelo método PAW.

As integrais nos espaço recíproco são calculadas segundo o esquema proposto por Monkhorst e Pack (1976). Para os NWs e o *bulk* de InAs em ambas as fases wurtzita e *zinc blende* utilizamos um total de 4 e 64 pontos k , respectivamente.

3 *Teoria da Massa Efetiva*

3.1 Introdução

Massa efetiva é um conceito importante na física de semicondutores. Pode-se mostrar que elétrons e buracos em um cristal respondem a um campo elétrico quase como se fossem partículas livres em um vácuo, mas com uma massa diferente. Esta massa é geralmente definida em unidades de massa de repouso de um elétron m_e ($9,11 \times 10^{-31}$ kg).

Para uma partícula livre, a relação de dispersão é quadrática, logo a massa efetiva é constante (e igual à massa real). Em um cristal, a situação é bem mais complexa. A relação de dispersão não é aproximadamente quadrática, em grande escala. No entanto, sempre que um mínimo ocorre na relação de dispersão, o mesmo pode ser aproximado para uma curva quadrática na pequena região em torno desse mínimo. Assim, para os elétrons que possuem energia perto de um mínimo o conceito de massa efetiva é bastante útil.

Nas regiões de energia longe do mínimo, massa efetiva pode ser negativa ou até mesmo infinita. Massa efetiva é geralmente dependente da direção (em relação aos eixos de cristal) e somente pode ser entendida com a mecânica quântica.

3.2 Semicondutores intrínsecos e extrínsecos

3.2.1 Introdução

A condutividade de um material pode ser aumentada por algumas ordens de grandeza pela adição de substâncias chamadas impurezas. Este processo é conhecido como dopagem, e os semicondutores resultantes são conhecidos como semicondutores extrínsecos, dependendo do tipo de dopagem, esses semicondutores podem ser do tipo n ou p (Sergio M. Rezende, 1996).

3.2.2 Semicondutores intrínsecos

São aqueles cuja condutividade depende da transferência de elétrons da faixa de valência para faixa de condução através de excitação térmica.

3.2.3 Semicondutores extrínsecos

São aqueles que contêm impurezas na matriz cristalina, estas fazem aparecer níveis acima da faixa de valência ou abaixo da faixa de condução.

Semicondutores extrínsecos tipo n

Para explicar o processo de condução consideraremos por exemplo: o germânio que é um tetravalente com a seguinte configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$, com 4 elétrons de valência que se cristaliza na estrutura cristalina do diamante, ou seja, cada átomo fica ligado a outros quatro através de ligações covalentes.

Agora, imaginemos que um átomo de Ge seja trocado por um de arsênio, cuja configuração eletrônica é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$, com 5 elétrons na camada de valência. No As, 4 dos 5 elétrons de valência estão fazendo parte das ligações com outros 4 átomos de germânio mais próximos. Já o quinto elétron deverá girar no campo coulombiano deformado do íon As^+ , aproximadamente como um átomo hidrogenóide, porém com um raio de Bohr 16 vezes maior que o átomo de hidrogênio, mas num meio isolante cuja constante dielétrica é 16. Por essa razão, a energia do estado fundamental desse elétron é 16^2 vezes menor que a de um elétron preso a um próton no vácuo, exceto em baixas temperaturas, a agitação térmica fornece a energia necessária para lançar esse elétron no quase-contínuo de estados da faixa de condução do Ge. Logo, esta impureza funciona no germânio como um doador de elétrons.

Portanto, percebemos que a partir da adição controlada de portadores, durante o crescimento do cristal de germânio, é possível obter germânio extrínseco tipo n (n de negativo, por causa dos portadores de carga), onde os portadores de carga são elétrons na faixa de condução como pode ser observado na figura 3.1(Charles Kittel, 1978).

Semicondutores extrínsecos tipo p

Para explicar o processo de condução consideraremos o mesmo germânio do exemplo anterior, mas ao invés do átomo de arsênio utilizaremos o gálio, cuja configuração eletrônica é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

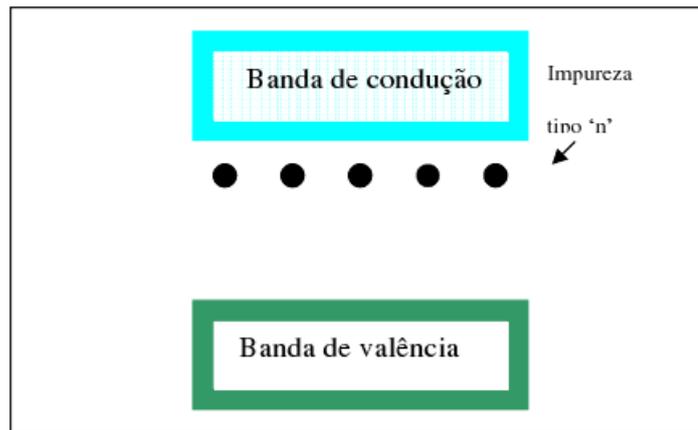


Figura 3.1: Semicondutores tipo n

$3d^{10}4s^24p^1$, e possui três elétrons na camada de valência. Os três elétrons de valência de cada átomo de Ga participam das ligações covalentes com três dos quatro átomos de germânio vizinhos. Correspondente ao quarto elétron de valência de cada átomo de Ge existem níveis de energia um pouco acima da faixa de valência. Portanto, os átomos de Ge nesta situação aceitam elétrons da faixa de valência excitados por frações da energia interna do sólido para completar a quarta ligação covalente, de modo que existem lacunas nessa banda, esses níveis são conhecidos como aceitadores, e o semiconductor em questão é o tipo p (p de positivo, por causa do sinal dos portadores de carga) que está representado na figura 3.2(Charles Kittel, 1978).

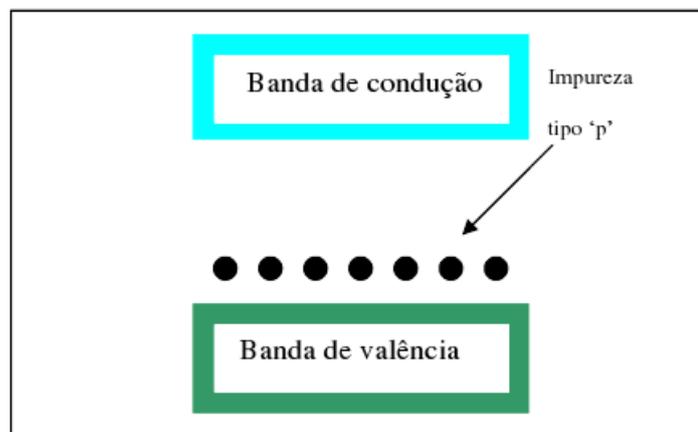


Figura 3.2: Semicondutores tipo p

3.3 Determinação da massa efetiva do elétron

Para entendermos a teoria da massa efetiva inicialmente precisamos entender o conceito de corrente e densidade de elétrica.

Sabemos que a corrente existe devido a um fluxo líquido de carga. Imagine se tivéssemos uma quantidade de íons carregados positivamente com uma densidade de volume $N(\text{cm}^{-3})$ e uma velocidade média $v_d(\text{cm/s})$, temos que a densidade de corrente será dada por:

$$J = qNV_d(\text{A/cm}^2) \quad (3.1)$$

Agora, em vez de considerarmos a velocidade média levaremos em conta a velocidade individual de cada íon, então a equação 3.1 será:

$$J = q \sum_{i=1}^N v_i(\text{A/cm}^2) \quad (3.2)$$

onde v_i é a velocidade de i -ésimo íon.

Visto que os elétrons são partículas carregadas, logo, a presença dos mesmos na faixa de condução dará origem a uma corrente. A distribuição dos elétrons é uma função de k quando não existe força externa aplicada. Lembrando que k para elétrons livres está relacionada ao momento, e ainda, de modo que existem muitos elétrons com valores $+|k|$ e $-|k|$, a densidade de corrente devido a estes elétrons é nula. Este resultado já era esperado devido ao fato de não existir força externa aplicada.

Agora se aplicássemos uma força a uma partícula e essa se movesse e ganhasse energia. Este efeito é expressado por:

$$dE = Fdx = Fvdt$$

onde F é a força aplicada, dx é o deslocamento da partícula, v é a velocidade e dE é o aumento da energia. Se uma força externa é aplicada aos elétrons na banda de condução, eles podem se mover livremente em consequência desta força. Ou seja, os elétrons ganharão energia e momento.

Escrevendo a equação da densidade de corrente devido ao movimento dos elétrons como,

$$J = -e \sum_{i=1}^n v_i. \quad (3.3)$$

A partir da equação anterior percebemos que a corrente está diretamente relacionada com a velocidade do elétron.

Em geral, sabemos que o movimento de um elétron em uma rede é diferente do movimento em um espaço livre. Isso ocorre porque em um cristal além de existirem forças externas também existem forças internas devido a íons carregados positivamente ou prótons e elétrons, no qual

influenciam o movimento na rede. A partir dessa informação e utilizando a segunda lei de Newton podemos escrever que

$$\vec{F}_{total} = \vec{F}_{ext} + \vec{F}_{int} = m\vec{a} \quad (3.4)$$

onde F_{total} (força total), F_{ext} (forças externas) e F_{int} (forças internas) respectivamente atuam sobre as partículas em um cristal.

Mas, sabemos considerar todas as forças internas é uma tarefa muito difícil, a partir disso consideraremos somente as forças externas então a equação 3.4 pode ser reescrita como

$$\vec{F}_{ext} = m^*\vec{a} \quad (3.5)$$

onde a aceleração está diretamente relacionada às forças externas. O parâmetro m^* é conhecido como massa efetiva e leva em conta a massa da partícula e o efeito das forças internas.

Com a intenção de facilitar o entendimento do leitor sobre massa efetiva faremos uma simples analogia entre o movimento em um reservatório preenchido com ar e outro com água. Em geral, sabemos que o movimento no ar é muito mais fácil do que na água. Logo, neste exemplo o ar representaria o movimento de elétrons no vácuo e a água o movimento de elétrons em um cristal. No exemplo analisado temos que a força gravitacional é a força externa, já a interna está relacionada com a viscosidade dos líquidos. E ainda, por causa da diferença de movimento no exemplo analisado a nossa conclusão é que a massa é diferente em ambos os casos (esta conclusão é apenas uma analogia).

A seguir na próxima seção o nosso objetivo é determinar a relação que calcula a massa efetiva em semicondutores que é um dos principais assuntos de nossa pesquisa.

3.3.1 Equações de movimento

Nesta seção deduziremos a equação do movimento de um elétron numa faixa de energia. Nosso interesse maior é o movimento de um pacote de onda num campo elétrico aplicado. Vamos supor que o pacote de onda seja constituído por funções de ondas próximas ao de um vetor particular k . A velocidade de grupo é dada por

$$v_g = \frac{d\omega}{dk}$$

onde ω é a frequência associada com a função de onda com energia ε , ou seja,

$$\omega = \frac{\varepsilon}{\hbar}.$$

Logo,

$$v_g = \frac{1}{\hbar} \frac{d\varepsilon}{dk} \quad (3.6)$$

Os efeitos do cristal sobre o movimento do elétron estão contidos na relação de dispersão $\varepsilon(k)$. O trabalho $d\varepsilon$ realizado sobre o elétron pelo campo elétrico ε num determinado intervalo dt é dado por

$$d\varepsilon = -e\varepsilon v_g dt. \quad (3.7)$$

Mas,

$$d\varepsilon = \left(\frac{d\varepsilon}{dk}\right)dk = v_g \hbar dk. \quad (3.8)$$

Comparando 3.7 e 3.8 temos:

$$-e\varepsilon v_g dt = v_g \hbar dk \Rightarrow \hbar \frac{dk}{dt} = -e\varepsilon$$

Finalmente,

$$dk = \left(\frac{-e\varepsilon}{\hbar}\right)dt \quad (3.9)$$

Podemos escrever a equação acima em termos da força externa \vec{F} , como

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = \vec{F} \quad (3.10)$$

Esta relação nos diz que $\hbar \frac{d\vec{k}}{dt}$ é igual à força externa que atua sobre o elétron. Já no espaço livre, $\frac{d}{dt}(m\vec{v})$ é igual à força. Logo, percebemos que a segunda Lei de Newton do movimento é válida, pois o elétron no cristal está submetido a forças provenientes da rede cristalina assim como as forças de fontes externas. Este resultado também se aplicará a força de Lorentz sobre um elétron num campo magnético, sob condições normais, quando o campo magnético não é forte o suficiente para produzir o colapso da estrutura de banda. Portanto, a equação de movimento de um elétron com velocidade de grupo \vec{v} num campo magnético constante \vec{B} será:

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = -e\vec{v} \times \vec{B} \quad (3.11)$$

onde o membro direito da equação 3.11 representa a força de Lorentz sobre o elétron. Temos que, $\hbar\vec{v} = \nabla_k \varepsilon$ de 3.6, a taxa de variação do vetor de onda será dada por:

$$\frac{d\vec{k}}{dt} = \frac{-e}{\hbar^2} \vec{\nabla}_k \epsilon \times \vec{B} \quad (3.12)$$

onde ambos os membros da equação referem-se a coordenada no espaço \vec{k} .

Observando a equação 3.12 vemos que em um campo magnético um elétron se move no espaço \vec{k} numa direção perpendicular ao gradiente da energia ϵ , ou seja o elétron se move sobre uma superfície de energia constante.

Sabemos que o peso de um cristal não mudará se a massa efetiva dos portadores for menor que a massa do elétrons livres, nem a segunda lei de Newton será violada para o cristal considerado como um todo. É importante salientar que um elétron num potencial periódico é acelerado, em relação à rede, num campo elétrico ou magnético como se ele possuísse uma efetiva cuja definição será dada com mais detalhes. Derivando a equação 3.6 para a velocidade de grupo temos que

$$\frac{dv_g}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2\epsilon}{dk dt} = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{d^2\epsilon}{dk^2} \frac{dk}{dt} \right) \quad (3.13)$$

Agora substituiremos $\frac{dk}{dt} = F$ em 3.13 logo:

$$\frac{dv_g}{dt} = \left(\frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2\epsilon}{dk^2} \right) F \Rightarrow F = \left(\frac{\hbar^2}{d^2\epsilon/dk^2} \right) \frac{dv_g}{dt} \quad (3.14)$$

Identificando $\frac{\hbar^2}{d^2\epsilon/dk^2}$ como sendo a massa, a equação 3.13 assume a forma da segunda lei de Newton. Portanto, definiremos a massa efetiva m^* pela relação

$$m^* = \hbar^2 \frac{d^2k}{d^2\epsilon}$$

ou

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2\epsilon}{dk^2} \quad (3.15)$$

Na equação 3.15 notamos que a segunda derivada de ϵ versus k é inversamente proporcional a massa da partícula. Para o caso do elétron livre, a massa é uma constante (efeito não-relativístico), então a derivada segunda da função $\epsilon(k)$ também será constante. Logo, temos $\frac{d^2\epsilon}{dk^2}$ é uma quantidade positiva o que implica que a massa do elétron é uma quantidade positiva.

Generalizando este resultado para uma superfície anisotrópica e introduzindo os componentes do tensor massa efetiva recíproco

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)_{\mu\nu} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 \epsilon_k}{dk_\mu dk_\nu} \quad (3.16)$$

onde μ e ν são coordenadas cartesianas (Charles Kittel, 1978).

4 *Confinamento Quântico e Nanofios*

Quando materiais cristalinos se encontram em dimensões macroscópicas, conhecidas como *bulks*, suas propriedades físicas e químicas são determinadas pelos átomos que compõem o centro do cristal, sendo os átomos da superfície de menor importância para determinação de tais propriedades. Em um material *bulk* qualquer variação que ocorra em suas dimensões não influenciará em suas propriedades físicas.

Com a redução das dimensões de um semiconductor, os elétrons de valência tornam-se confinados a superfície de um cristal. Isto ocorre porque o material não se comporta mais como uma rede cristalina, onde os elétrons podem migrar em qualquer direção sofrendo perturbações mínimas dos núcleos dos átomos. Esta redução do número de átomos no cristal provoca uma redução da sobreposição dos seus orbitais moleculares, fazendo com que o rearranjo energético destes seja menor, resultando numa configuração de bandas de valência e de condução semelhantes a orbitais moleculares. Neste caso, o cristal obtido possui propriedades intermediárias entre o *bulk* e os íons que os constituem. Este fenômeno é conhecido como confinamento quântico.

No caso de um semiconductor *bulk* observamos que a densidade de estados de uma única partícula varia de forma contínua. Mas, quando barreiras de potencial são colocadas limitando o seu movimento em uma das direções é possível notar uma mudança na densidade de estados. Logo, para formar um nanofio é preciso restringir o movimento dos portadores em duas direções, logo, os mesmos podem se mover livremente somente ao longo de uma direção.

5 Resultados e Discussões

5.1 Estrutura cristalina do arseneto de índio

A estrutura cristalina do arseneto de índio (InAs) é cúbica de face centrada (fcc), ou seja, ela é constituída por átomos de índio colocados numa rede fcc e por átomos de arsênio também colocados numa rede fcc, conforme indicado na figura 5.1

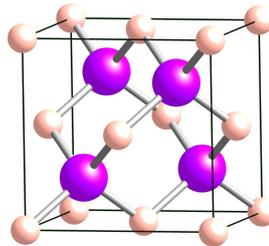


Figura 5.1: Estrutura cristalina do arseneto de índio. Os átomos rosas são os átomos de In e os átomos lilás os átomos de As.

A célula convencional é um cubo. As coordenadas dos átomos de índio são: $0\ 0\ 0$; $0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$; as coordenadas dos átomos de arsênio são: $\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}$; $\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}$; $\frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}$; $\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}$. Existem quatro moléculas de InAs por célula convencional. Em torno de cada átomo, existem quatro átomos de espécies opostas colocados a igual distância e dispostos nos vértices de um tetraedro regular.

5.2 O *bulk* de arseneto de índio

A primeira parte da nossa pesquisa consistia em analisar as propriedades eletrônicas e estruturais tais como: gaps, parâmetros de rede e massas efetivas de elétrons e buracos das fases de *bulk* do InAs: *zinc blende* e *wurtzita*. Nossos cálculos foram realizados no âmbito da teoria do funcional da densidade, dentro das aproximações da densidade local (LDA) e do gradiente generalizado (GGA) para o funcional de troca-correlação e a interação dos elétrons de valência e os núcleos iônicos são tratados dentro do método PAW. As funções de onda de Kohn-Sham são representadas por expansões de ondas planas com uma energia de corte de 314 eV de acordo

com a figura 5.2.

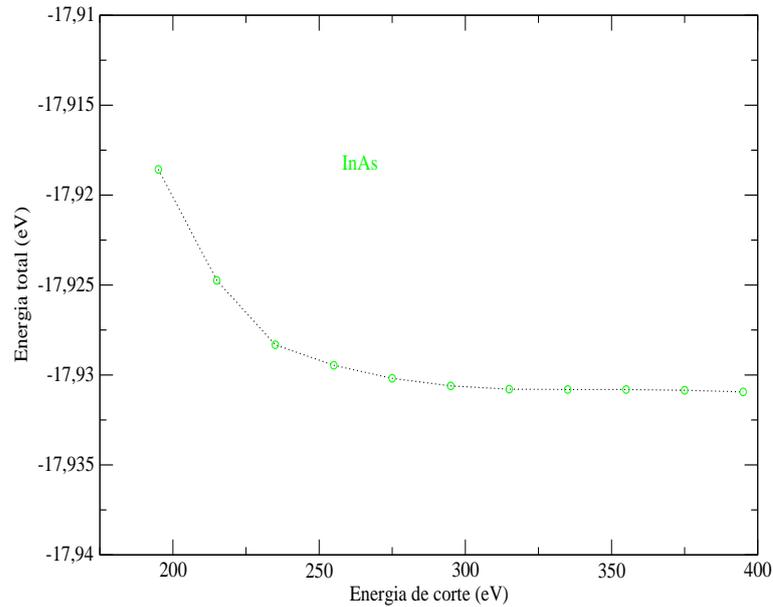


Figura 5.2: Gráfico da energia de corte *versus* energia total

A partir da análise das estruturas de bandas do *bulk* de InAs em ambas as fases percebemos que os gaps de energia foram nulos (0 eV) como pode ser observado nas figuras 5.3, 5.4 e 5.5. Este resultado já era esperado utilizando DFT, e ainda, devido ao fato do InAs possuir um dos menores gaps dentre os semicondutores III-V, 0.354 eV (Qingling Hang et al., 2007).

Em nossos cálculos os valores obtidos dos parâmetros de rede para ambas as fases serão representados na tabela abaixo:

Fase	Valores obtidos (Å)	Valor experimental(Å)
(1)(GGA)	6.20	6.05
(2)(LDA)	6.06	6.05
(1)(GGA)	4.40 e 1.62	*
(2)(LDA)	4.40 e 1.60	*

Tabela 5.1: Parâmetros de rede das fases de *bulk* do InAs: *zinc blende*(1) e *wurtzita*(2) utilizando as aproximações GGA e LDA.

Comparando os resultados experimentais com os valores obtidos para fase de *bulk zinc blende* obtivemos os seguintes erros: 2,47 % e 0,16 % respectivamente para as aproximações GGA e LDA, isto já era esperado dentro da Teoria do Funcional da Densidade. Já para a fase *wurtzita* não foi possível fazer tal comparação devido ao fato do InAs não possuir esta fase para *bulk*.

Na próxima parte da nossa pesquisa determinamos as massas efetivas de elétrons e buracos,

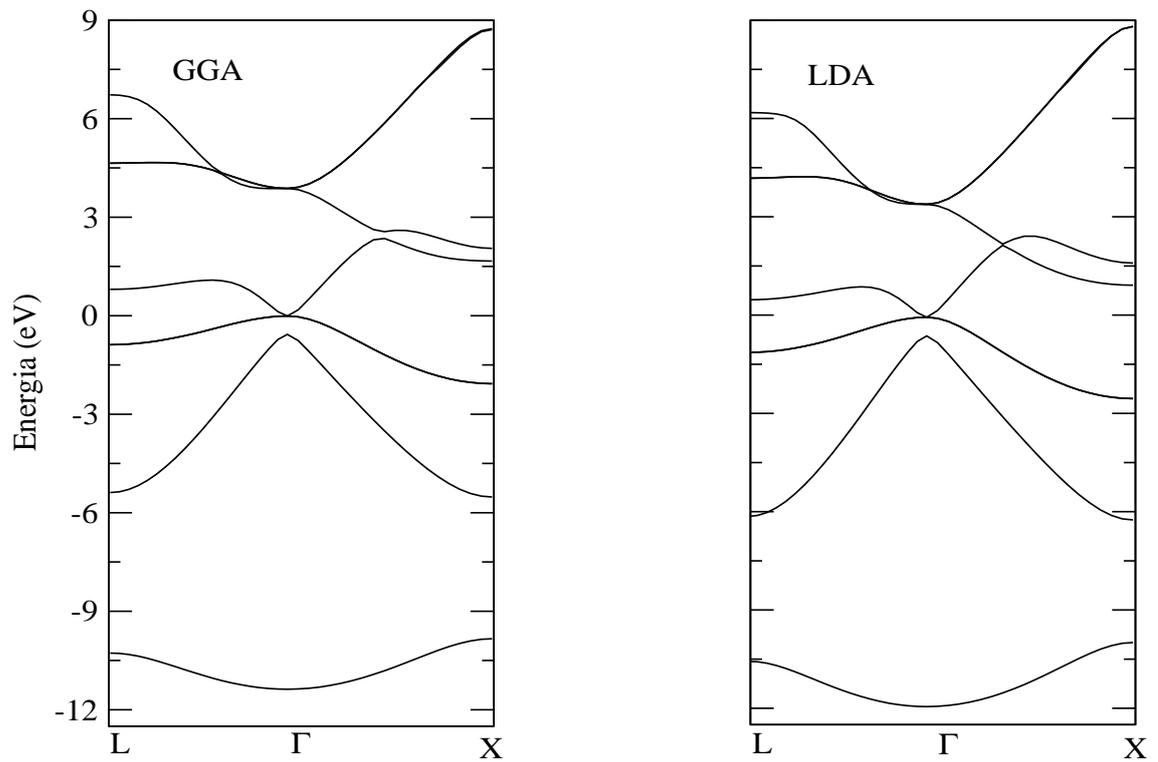


Figura 5.3: Estruturas de bandas do *bulk* de InAs na fase *zinc blende* a) utilizando a aproximação GGA b) utilizando a aproximação LDA

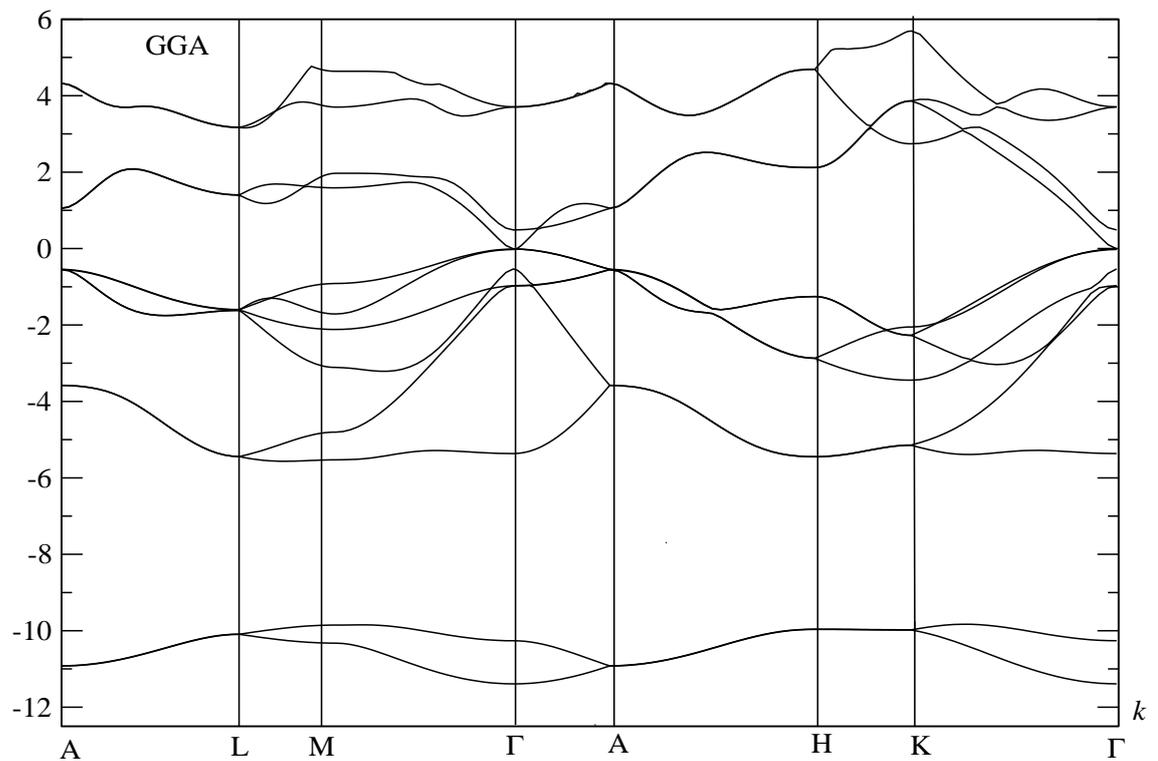


Figura 5.4: Estrutura de bandas do *bulk* de InAs na fase wurtzita utilizando aproximação GGA

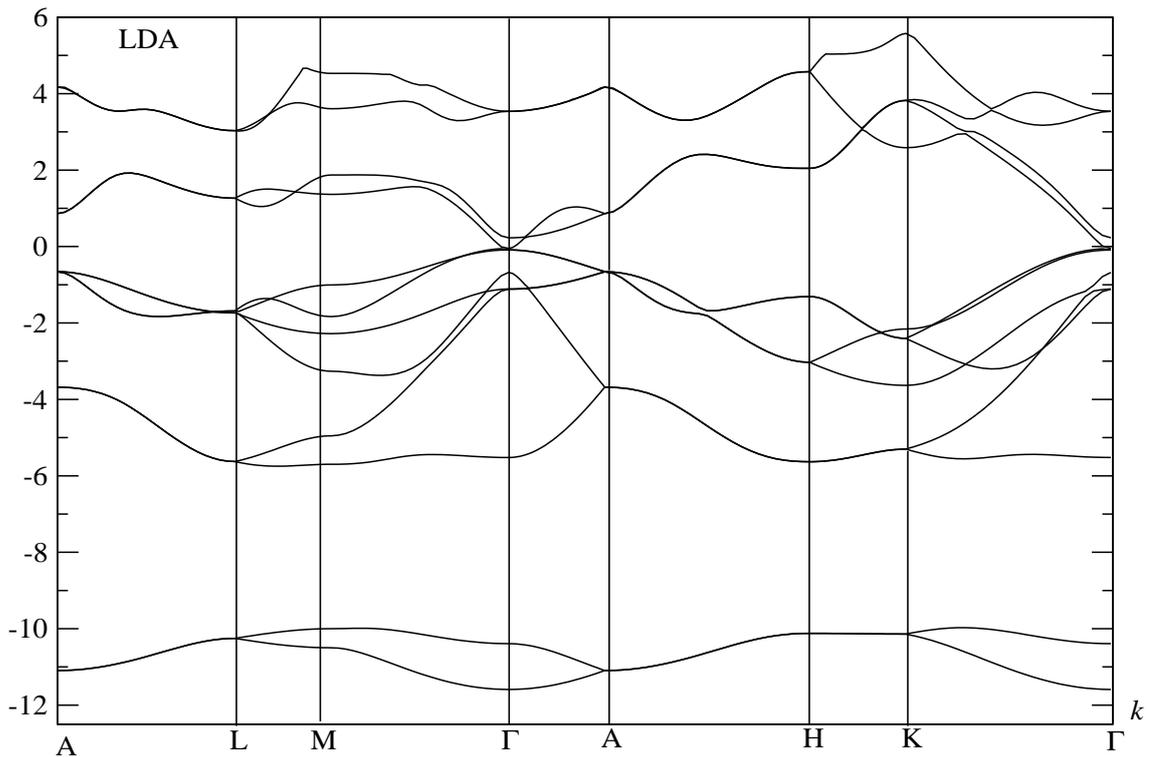


Figura 5.5: Estrutura de bandas para fase de *bulk* de InAs na fase wurtzita utilizando aproximação LDA

a partir da relação de dispersão como anteriormente descrito na seção 3.2.1.

5.2.1 Massas efetivas para fase de *bulk* do InAs

O método utilizado para calcular as massas efetivas de elétrons e buracos consiste primeiramente em determinar as suas relações de dispersão, respectivamente. No entanto, para que estas sejam determinadas corretamente, uma quantidade mínima de pontos deve ser utilizada para descrever tais relações. Mas, a pergunta é: qual a quantidade correta de pontos?

Para explicar o nosso método de uma maneira mais esclarecedora, descreveremos aqui como determinamos a massa efetiva de elétrons a partir da faixa de condução que está representada pela linha pontilhada na figura 5.6, para fase de *bulk zinc blende*.

Na seção 3.2.1 comentamos que sempre que um mínimo ocorre na relação de dispersão, o mesmo pode ser aproximado para uma curva quadrática na pequena região em torno desse mínimo. Assim, para os elétrons que possuem energia perto de um mínimo o conceito de massa efetiva pode ser utilizado. Então, por esta razão realizaremos a regressão quadrática utilizando somente os pontos da região de mínimo, que pode ser vista na figura 5.7.

Obtendo a regressão quadrática da curva mostrada na figura 5.7, encontramos a seguinte

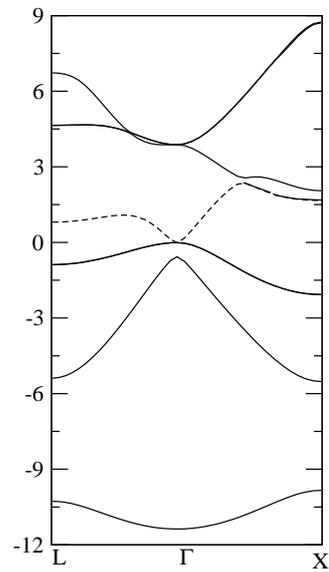


Figura 5.6: Estruturas de bandas do *bulk* de InAs na fase *zinc blende* utilizando a aproximação GGA.

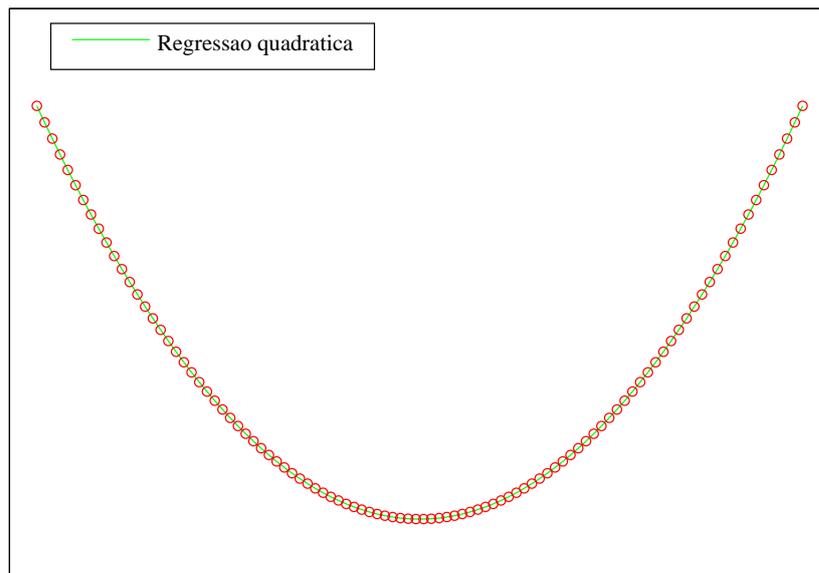


Figura 5.7: Região de mínimo da faixa de condução representado na figura 5.6

relação de dispersão:

$$E(k) = 2774.4x^2 + 1.6301 \times 10^{15}x - 0.036874, \quad (5.1)$$

esta foi obtida utilizando 80 pontos. Em seguida, realizamos uma nova regressão, mas ao invés de 80 usamos 60 pontos, percebemos que a mesma permanece inalterada. Portanto, para encontrar o número certo de pontos a serem utilizados devemos fazer a comparação entre duas ou mais relações de dispersão com quantidades de pontos diferentes, se duas delas forem iguais o número de pontos está correto. Logo, a pergunta feita anteriormente sobre o número certo de pontos está respondida.

Finalmente, para determinar a massa efetiva eletrônica basta substituímos a relação de dispersão 5.1 na equação 3.16, o resultado está representado na tabela 5.2.

O método citado foi utilizado para determinar todas as massas efetivas de elétrons e buracos na fase de *bulk* (*zinc blende* e *wurtzita*) e fios de InAs. Os valores encontrados para as massas efetivas na fase de *bulk* encontram-se nas tabelas abaixo:

Massa efetiva	<i>zinc blende</i> (GGA)	<i>zinc blende</i> (LDA)	Resultado experimental
Elétrons	$0.034m_o$	$0.034m_o$	$0.023m_o$
Buraco leve (LH)	$0.034m_o$	$0.034m_o$	$0.026m_o$
Buraco pesado(HH)	$0.897m_o$	$0.689m_o$	$0.29m_o$

Tabela 5.2: Massas efetivas para o *bulk* de InAs na fase *zinc blende*.

Massa efetiva	<i>wurtzita</i> (GGA)	<i>wurtzita</i> (LDA)	Resultado experimental
Elétrons	$0.055m_o$	$0.049m_o$	*
Buraco leve (LH)	$0.039m_o$	$0.046m_o$	*
Buraco pesado(HH)	$0.599m_o$	$0.703m_o$	*

Tabela 5.3: Massas efetivas para o *bulk* de InAs na fase *wurtzita*.

Os resultados obtidos nas tabelas 5.2 e 5.3 são de grande relevância, pois a partir dos mesmos faremos uma comparação entre as massas efetivas obtidas para os fios.

5.3 Nanofios de InAs

O assunto principal da nossa pesquisa são os nanofios de InAs saturados com átomos de hidrogênio derivados da fase de *bulk zinc blende* (ZB) e *wurtzita* (WZ), eles foram construídos utilizando uma supercélula aproximada, ao longo da direção [111] e [0001] respectivamente, com periodicidade $a\sqrt{3}$ para (ZB) e $c=1.6 a$ (WZ), onde a e c são os parâmetros de rede do *bulk*

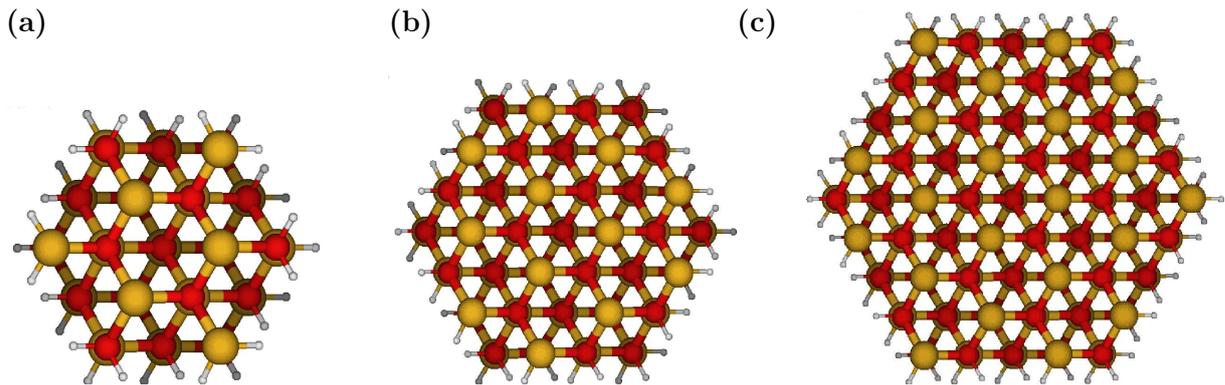


Figura 5.8: Geometria atômica otimizada dos nanofios de InAs orientados ao longo da direção [111] derivados da fase de *bulk zinc blende* com os seguintes diâmetros (a) 1.32 nm; (b) 1.81 nm (c) 2.31 nm.

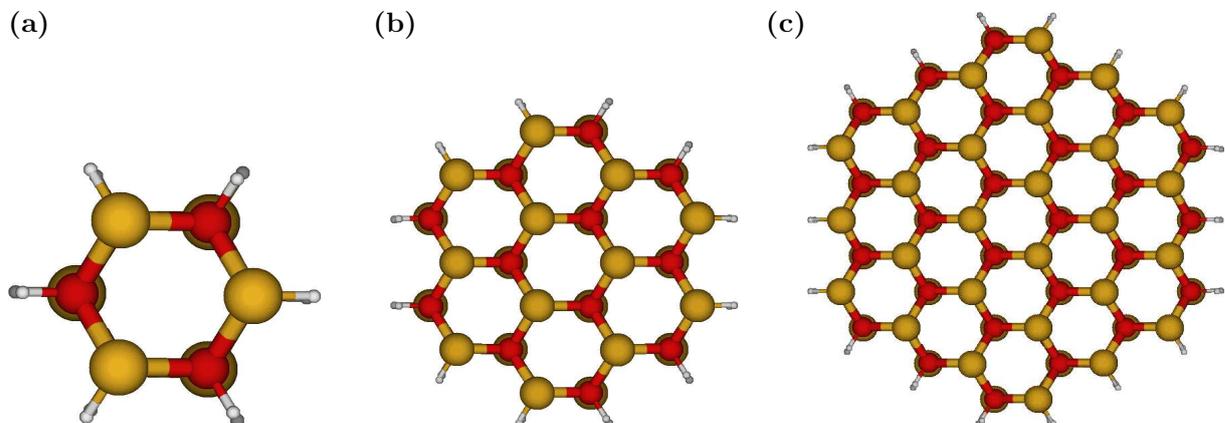


Figura 5.9: Geometria atômica otimizada dos nanofios de InAs orientados ao longo da direção [001] derivados da fase de *bulk wurtzita* com os seguintes diâmetros (a) 0.82 nm; (b) 1.62 nm, e (c) 2.81 nm.

das respectivas fases. Tais fios apresentam estrutura cristalina com seis planos $\{110\}$ formando uma seção transversal hexagonal com diâmetros que variam aproximadamente de 1.0 a 3.0 nm como pode ser visto nas figuras 5.8, 5.9 e 5.10. Em tais figuras temos que as bolas maiores (amarelos) representam os átomos de índio (In), as médias (vermelhas) representam os átomos de arsênio (As) e as menores representam os átomos de H.

Observamos que os gaps de energia dos nanofios variam entre 0.46 e 2.82 eV e são muito maiores que os gaps da fase de *bulk* (*zinc blende* e *wurtzita*) de InAs, 0 eV (nulo). Este resultado já era esperado devido ao confinamento eletrônico nos nanofios. Tais valores estão representados detalhadamente na tabela 5.4 onde descrevemos o tipo de estrutura, diâmetros de cada fio analisado.

A determinação dos gaps é uma tarefa bastante simples e rápida e feita diretamente a partir da análise das estruturas de bandas 5.11, 5.12 e 5.13, o mesmo não ocorre para as massas

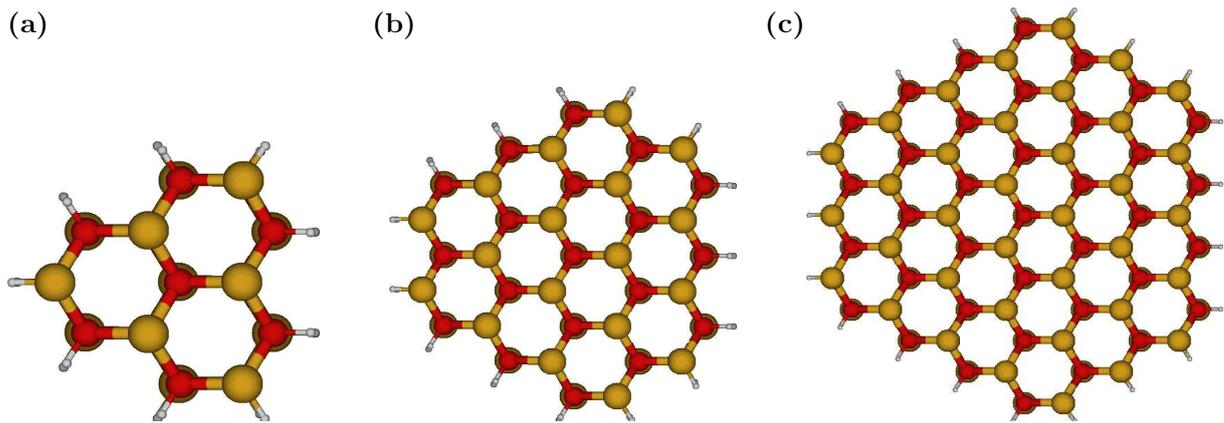


Figura 5.10: Geometria atômica otimizada dos nanofios de InAs orientados ao longo da direção [0001] derivados da fase de *bulk* wurtzita com os seguintes diâmetros (a) 1.32 nm; (b) 2.10 nm, e (c) 2.97 nm.

Tipo de estrutura (<i>bulk</i>)	Diâmetros (nm)	Gaps de energia (eV)
<i>zinc blende</i>	1.32	1.75
<i>zinc blende</i>	1.81	1.21
<i>zinc blende</i>	2.31	0.88
wurtzita	0.82	2.82
wurtzita	1.62	1.30
wurtzita	2.81	0.83
wurtzita	1.32	1.86
wurtzita	2.10	1.02
wurtzita	2.97	0.45

Tabela 5.4: Gaps de energia e diâmetros de todos os fios analisados.

efetivas, que consiste primeiramente em determinar as relações de dispersão $E(k)$ de elétrons e buracos utilizando o método descrito na seção anterior.

Analisando detalhadamente as figuras 5.11, 5.12 e 5.13 que correspondem as estruturas de bandas de todos os fios percebemos que o aumento do diâmetro provoca um distanciamento entre o nível que corresponde ao topo da banda de valência e o imediatamente abaixo, respectivamente chamados de VBM e VBM-1. Para todos os NWs analisados, o topo da faixa de valência (VBM) é um nível não-degenerado com uma alta energia de dispersão, enquanto o nível imediatamente abaixo (VBM-1) é duplamente degenerado para os NWs ZB e não-degenerado para os NWs WZ com baixas energias de dispersão.

Comparando com o que acontece no *bulk*, nós percebemos que existe uma inversão energética entre os níveis do topo da banda de valência, ou seja, entre VBM e VBM-1. Logo, não é possível classificar os níveis do topo da banda de valência como: buracos leve e pesado. E ainda, notamos que com o aumento do diâmetro ocorre uma diminuição do gap, isso já era

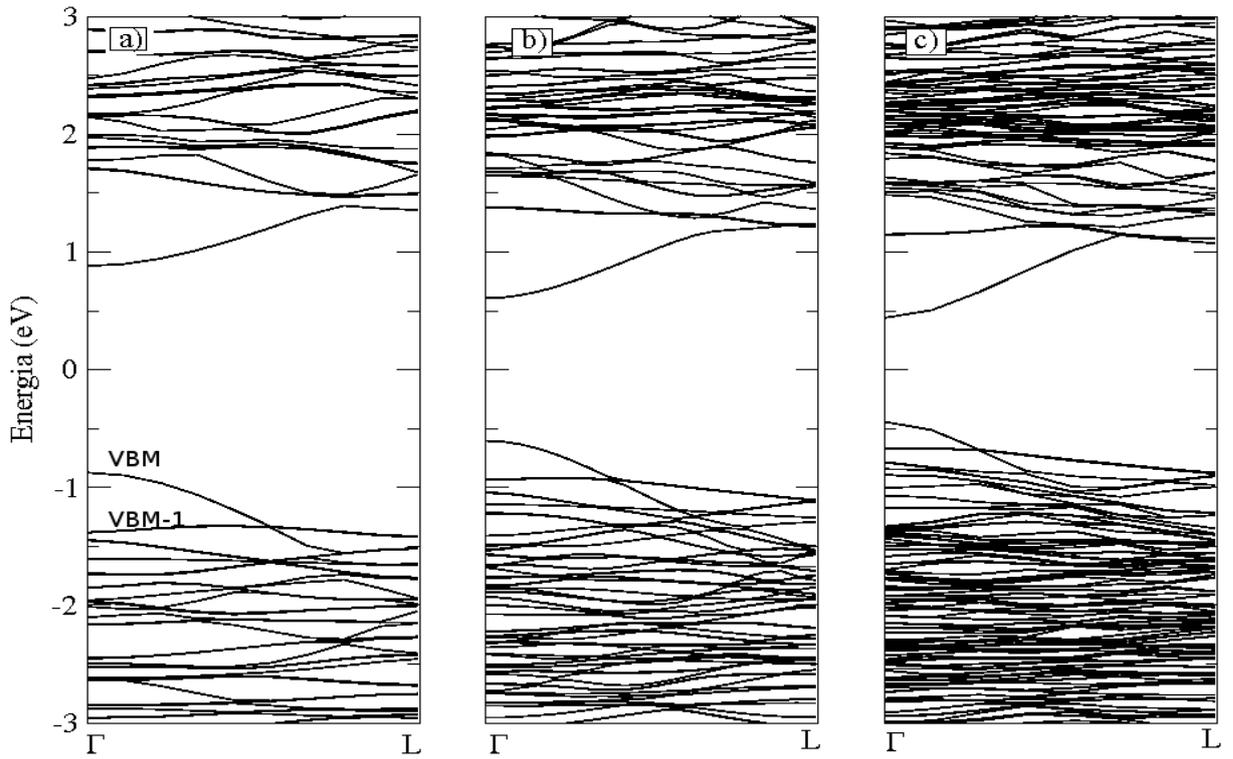


Figura 5.11: Estruturas de bandas dos nanofios derivados da fase de *bulk zinc blende* representados na figura 5.8 com os seguintes diâmetros a) 1.32 nm, b) 2.21 nm e c) 2.32 Å

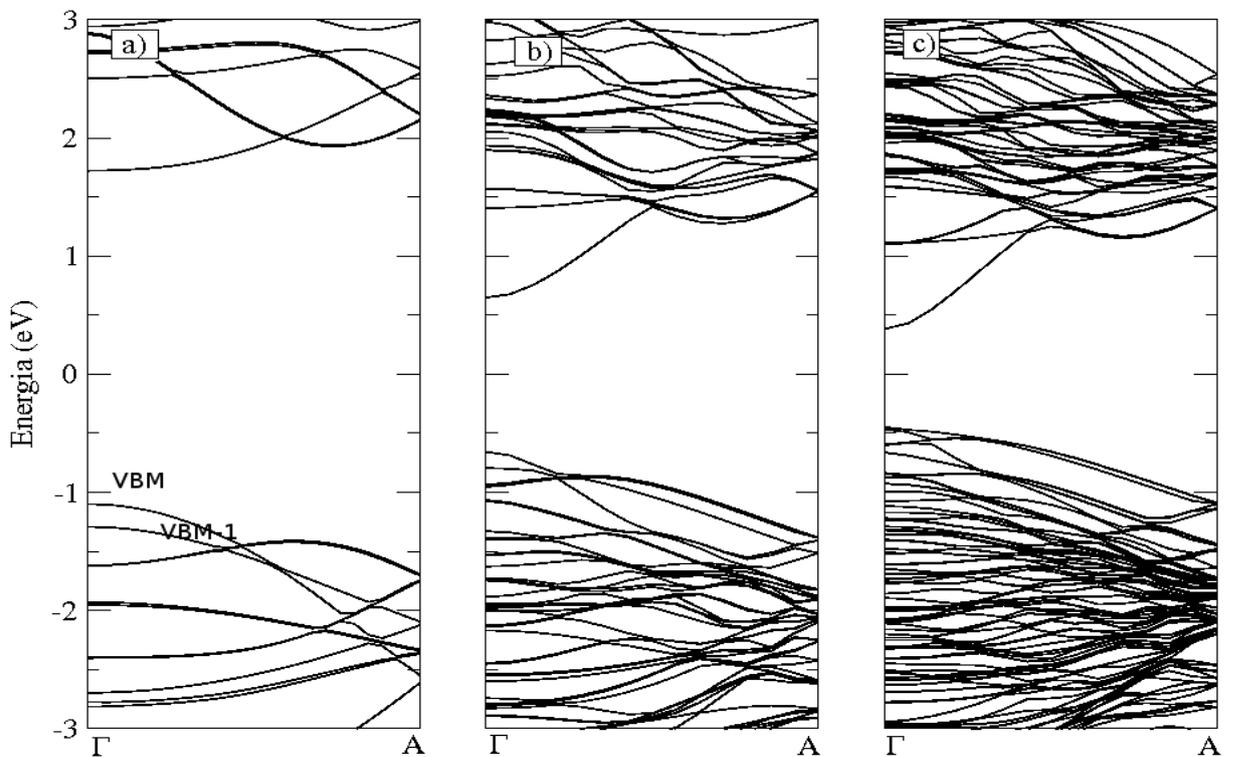


Figura 5.12: Estruturas de bandas dos nanofios derivados da fase de *bulk wurtzita* representados na figura 5.12 com os seguintes diâmetros a) 8.263 nm, b) 1.62 nm e c) 2.81 nm .

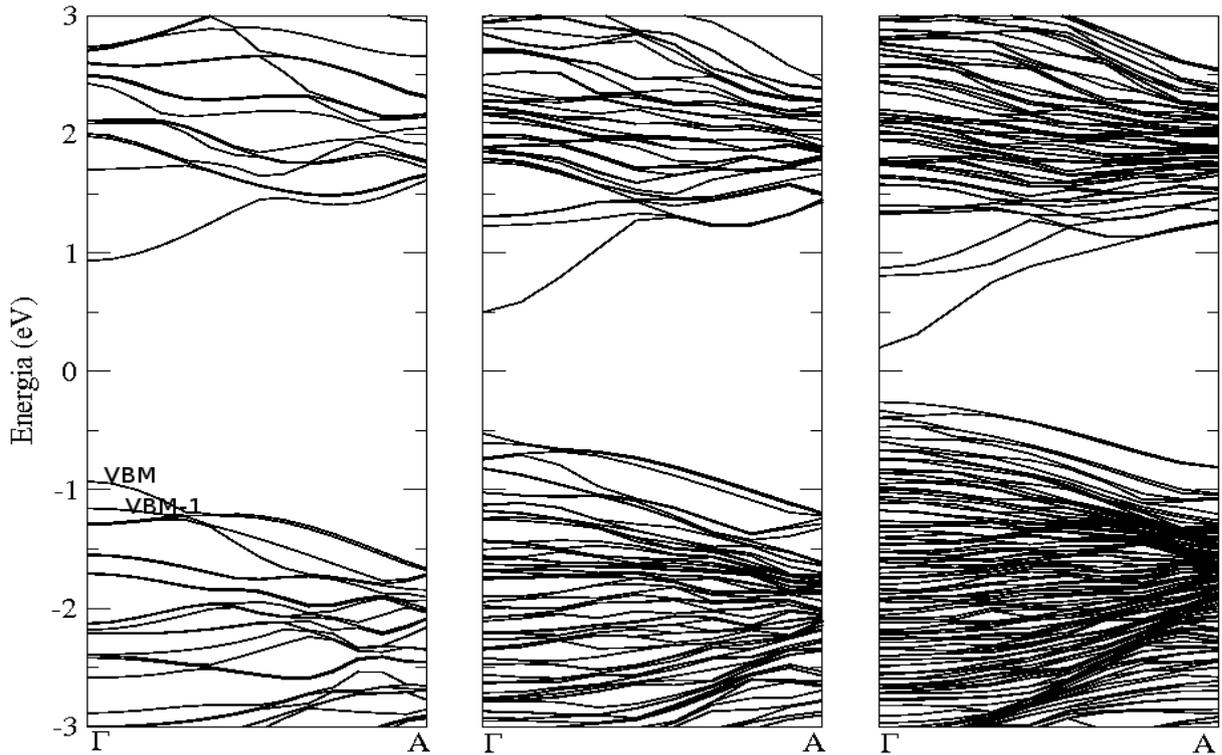


Figura 5.13: Estruturas de bandas dos nanofios derivados da fase de *bulk* wurtzita representados na figura 5.13 com os seguintes diâmetros a) 1.32 nm, b) 2.10 nm c) 2.97 nm.

esperado devido ao confinamento quântico existente nos NWs.

Contudo, é interessante que os níveis do topo da banda de valência para os NWs apresentem uma grande dispersão, no qual entra em contraste direto com o *bulk* de InAs. Como seria de esperar, com o aumento do diâmetro dos NWs a distância entre VBM e VBM-1 deve diminuir até que seja observado o mesmo comportamento do *bulk*, ou seja, a inversão energética entre VBM e VBM-1 não será mais observada.

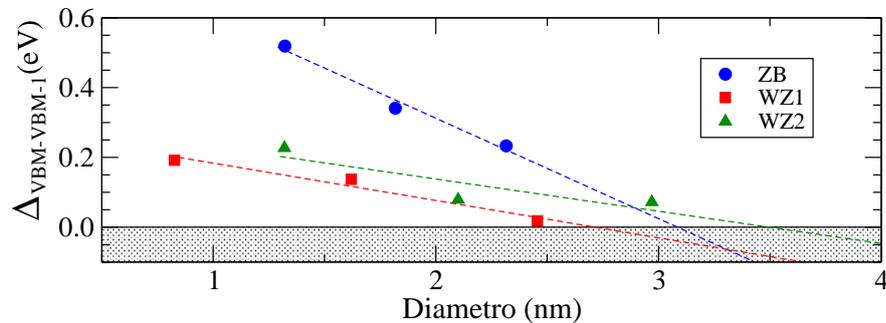


Figura 5.14: Diferença entre o nível do topo da banda de valência e o nível imediatamente abaixo, em função do diâmetro dos NWs de InAs

Portanto, é bastante interessante que níveis no topo da banda de valência para NWs tenham uma alta energia de dispersão, o que está em contraste direto com o *bulk*.

Como pode ser observado nas estruturas de bandas 5.11, 5.12 e 5.13, a diferença entre os níveis VBM e VBM-1 diminui com o aumento dos diâmetros dos NWs. Isto é uma consequência do confinamento quântico, no qual aumenta a separação de energia entre estes níveis quando o diâmetro diminui. O diâmetro limite para recuperar a ordem observada no material *bulk* para a diferença de energia entre estes níveis é 2.7 e 3.1 nm para nanofios derivados da fase de *bulk* wurtzita e *zinc blende*, respectivamente como mostrado na figura 5.14. Nós esperamos que, para diâmetros maiores que os limites, os níveis do topo da banda de valência para os NWs de InAs tenham uma energia de dispersão menor, similar ao que ocorre no *bulk*.

5.3.1 Massas efetivas de elétrons e buracos dos NWs de InAs

A partir da análise detalhada das estruturas de bandas e utilizando o modelo descrito na seção 5.2.1, os valores encontrados para as massas efetivas dos NWs derivados fase de *bulk zinc blende* e wurtzita estão representados nas tabelas 5.5:

Diâmetros (nm)	Elétrons	VBM	VBM-1
1.32	$0.277m_o$	$0.198m_o$	$0.551m_o$
1.81	$0.153m_o$	$0.125m_o$	$0.632m_o$
2.31	$0.106m_o$	$0.091m_o$	$0.733m_o$
<i>bulk</i> teórico	$0.034m_o$	$0.689m_o$	$0.034m_o$

Tabela 5.5: Massas efetivas dos NWs de InAs derivados da fase de *bulk zinc blende* mostrados na figura 5.8.

Diâmetros (nm)	Elétrons	VBM	VBM-1
0.82	$0.935m_o$	$0.450m_o$	$0.593m_o$
1.62	$0.134m_o$	$0.133m_o$	$0.704m_o$
2.81	$0.076m_o$	$0.082m_o$	$0.766m_o$
1.32	$0.272m_o$	$0.228m_o$	$0.690m_o$
2.10	$0.096m_o$	$0.0756m_o$	$0.111m_o$
2.97	$0.064m_o$	$0.823m_o$	$0.390m_o$
<i>bulk</i> teórico	$0.049m_o$	$0.703m_o$	$0.046m_o$

Tabela 5.6: Massas efetivas dos NWs de InAs derivados da fase de *bulk* wurtzita mostrados nas figuras 5.9 e 5.10 .

Nossos resultados mostram que as massas efetivas de elétrons para os NWs de InAs aumentam com a diminuição do diâmetro como pode ser visto na figura 5.15. E ainda, que as massas efetivas de elétrons são razoavelmente pequenas para NWs com diâmetros maiores que 2 nm. Enquanto, as massas efetivas dos buracos têm valores muito menores que o do *bulk* para diâmetros entre 1.5 e 4 nm. Portanto, podemos definir um intervalo de diâmetro para que ambas as massas efetivas tenham um valor baixo, entre 2 e 4 nm.

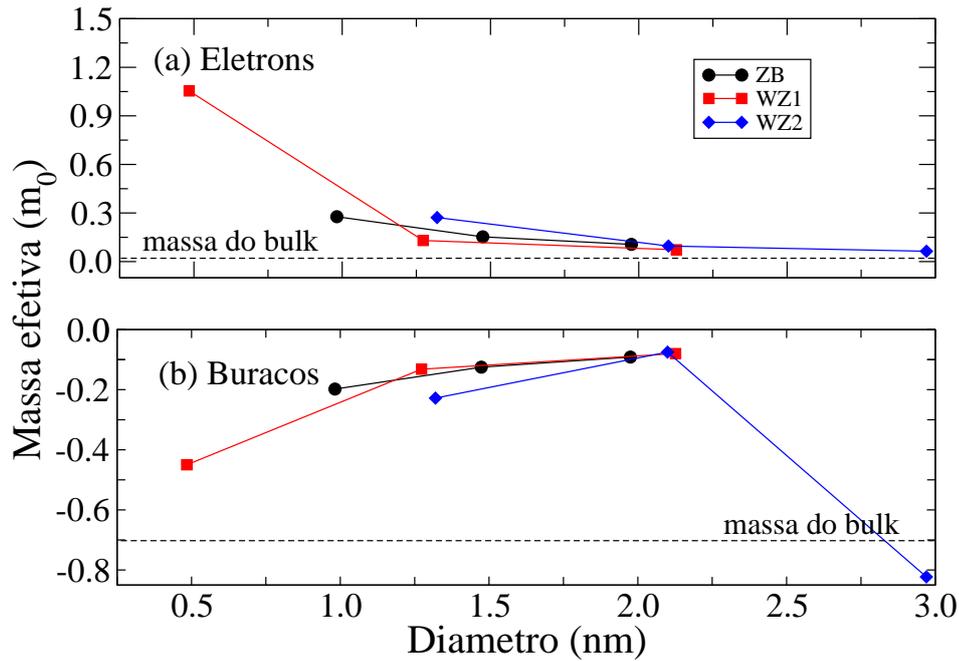


Figura 5.15: Massas efetivas de elétrons e buracos para os três tipos de NWs de InAs como função do diâmetro.

5.3.2 Estimativa da mobilidade de elétrons e buracos nos NWs de InAs

É interessante observar que a mobilidade dos elétrons no *bulk* de InAs atinge até $10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, uma das mais altas entre os semicondutores III-V. Por outro lado, a mobilidade dos buracos é somente $\simeq 10^2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Portanto, seria interessante obter NWs que superassem os limites do *bulk* para buracos, e ainda, continuassem com uma alta mobilidade para elétrons.

Com o intuito de estimar a mobilidade de elétrons e buracos nos NWs, utilizaremos o modelo dado na equação 5.2 que considera a aproximação do tempo médio de colisão τ ,

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*}. \quad (5.2)$$

nesta equação μ representa a mobilidade do *bulk*, m^* a massa efetiva e e a carga do elétron. A mobilidade de elétrons e buracos nos NWs foi feita em função da mobilidade do *bulk* de InAs, da seguinte maneira:

$$\frac{\mu_{NW}}{\mu_{bulk}} = \frac{\frac{e\tau_{NW}}{m_{NW}^*}}{\frac{e\tau_{bulk}}{m_{bulk}^*}} = \left(\frac{\tau_{NW}}{\tau_{bulk}}\right) \left(\frac{m_{bulk}^*}{m_{NW}^*}\right) \quad (5.3)$$

onde m_{NW}^* e m_{bulk}^* são as massas efetivas de elétrons e buracos para nos NWs e *bulk* de InAs, respectivamente. E ainda, assumiremos que o tempo de colisão τ nos NWs é igual ao do *bulk*. A partir, dos valores encontrados para as mobilidades de elétrons e buracos, construímos um

gráfico da mobilidade de elétrons e buracos em função do diâmetros dos NWs como pode ser visto na figura 5.16. Nesta percebemos que a mobilidade de elétrons nos NWs são menores que a do *bulk*, mas ainda alta, variando de 10^3 e $5 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Já para buracos, nosso modelo mostra que a mobilidade nos NWs pode ser cinco vezes maior que a do *bulk*. Isto é totalmente inesperado para nanoestruturas.

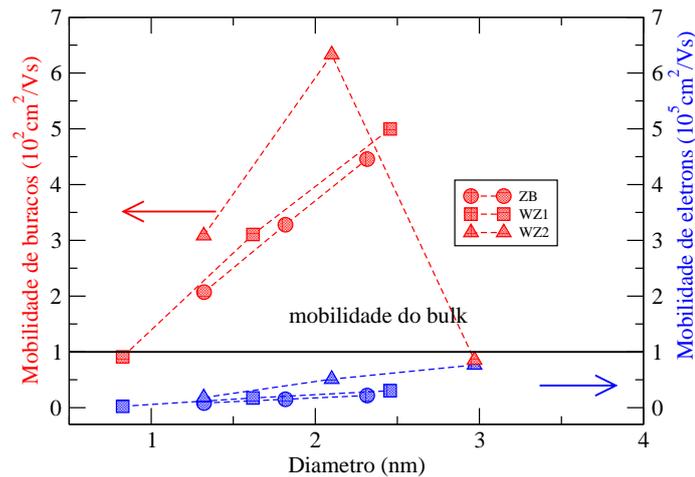


Figura 5.16: Estimativa das mobilidades de elétrons e buracos para os NWs de InAs como função do diâmetro. A referência das mobilidades de elétrons e buracos são 1×10^5 e $1 \times 10^2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (Abigail Lubow; Sohrab Ismail-Beigi; T. P. Ma, 2010), respectivamente.

Nossa estimativa para as mobilidades certamente são o limite inferior para as mesmas, pois em nanoestruturas as mobilidades devem ser maiores. Isso porque em nossa dedução supomos que o tempo de colisão dos NWs seja o mesmo do *bulk*. É sabido que numa nanoestrutura o tempo de colisão é maior que no *bulk* e, para algumas nanoestruturas, quando o transporte é balístico, a mobilidade será maior ainda.

6 Conclusão

Em nosso trabalho utilizamos cálculos de primeiros princípios dentro do formalismo da Teoria do Funcional da Densidade para determinar as propriedades eletrônicas e estruturais tais como: gaps, parâmetros de rede e massas efetivas do *bulk* e NWs de InAs, nas fases *zinc blende* e *wurtzita*.

Os NWs estudados derivados da fase de *bulk zinc blende* são alinhados ao longo da direção (111) com periodicidade $a\sqrt{3}$, onde a é o parâmetro de rede do *bulk*, já os derivados da fase de *bulk wurtzita* foram crescidos na direção [0001]. Nestes observamos que o aumento do gap é inversamente proporcional ao quadrado do diâmetro. Isto ocorre devido ao confinamento eletrônico, que conseqüentemente será maior nos fios com menores diâmetros.

Para todos os NWs analisados, o topo da banda de valência é não degenerado com uma alta dispersão de energia, enquanto o nível de energia imediatamente abaixo é duplamente degenerado para os NWs derivados da fase de *bulk zinc blende* e não degenerado para *wurtzita*, com baixas dispersões de energia para ambos. Comparando estes níveis ao do *bulk* de InAs, percebemos que há uma inversão energética entre os níveis citados, e ainda, a diferença de energia entre eles diminui com o diâmetro. A partir dessa análise não podemos falar em buracos leves e pesados, mas o que ocorre é que a última banda ocupada pertence a um buraco mais leve que a penúltima banda ocupada.

Nossos resultados mostram que as massas efetivas de elétrons e buracos apresentaram simultaneamente os menores valores para NWs com diâmetros que variam entre 1.0 e 2.25 nm. Ou seja, as massas efetivas de elétrons neste intervalo de diâmetros variam entre 0.073 e $0.277m_0$ e os buracos 0.080 e $0.198m_0$. Assim, podemos definir um diâmetro no qual ambas as massas efetivas de elétrons e buracos sejam baixas.

Nossa estimativa para as mobilidades de elétrons nos NWs mostrou que esta apresentou valores menores que a do *bulk* de InAs, mas comparada a outros semicondutores como, por exemplo, o silício esta chega a ser oito vezes maior. Já para buracos encontramos mobilidades até cinco vezes maior que a do *bulk* de InAs. Este resultado é totalmente inesperado para

nanoestruturas.

7 Apêndice I

7.1 Variação Funcional

Dada uma função de uma variável, $y=f(x)$, podemos pensar em dois tipos de variações de y , uma associada com x e outra associada com f . Temos para uma dependência de um funcional fixo $f(x)$, o diferencial ordinário dy medirá a mudança de y com uma variação de $x \rightarrow x+dx$ da variável x . Analogamente, para um ponto fixo x , a variação funcional δy medirá como o valor de y neste ponto mudará com uma variação na forma funcional $f(x)$.

7.2 Derivada Funcional

A derivada formada em termos da diferencial ordinária, ou seja, $\frac{df}{dx}$, mede a variação de primeira ordem de $y=f(x)$ sobre mudanças de x , isto é, a inclinação da função $f(x)$ no ponto x será:

$$f(x+dx) = f(x) + \frac{df}{dx}dx + O(dx^2) \quad (7.1)$$

A medida da derivada funcional, analogamente, a mudança de primeira ordem em um funcional sobre uma variação funcional de seu argumento é dada por:

$$F[f(x) + \delta f(x)] = F[f(x)] + \int s(x)\delta f(x)dx + O(\delta f^2) \quad (7.2)$$

onde a integral surge porque a variação no funcional F é determinada pelas variações na função em todos os pontos do espaço. E ainda, o coeficiente de primeira ordem $s(x)$ é definida para ser a derivada funcional, $\frac{\delta F[f]}{\delta f(x)}$.

A derivada funcional nos permite conhecer como um funcional mudará submetido a variações na forma da função no qual depende.

A expressão geral para se obter as demais derivadas funcionais com respeito a $n(x)$ de um

funcional $F[N]=\int f(n, n', n'', n''', \dots; x)dx$, onde os apóstrofes indicam a ordem das derivadas de $n(x)$ com respeito a x , será (R. G. Parr; W. Yang, 1989):

$$\frac{F[n]}{\delta n(x)} = \frac{\delta f}{\delta n} - \frac{d}{dx} \frac{\delta f}{\delta n'} + \frac{d^2}{dx^2} \frac{\delta f}{\delta n''} - \frac{d^3}{dx^3} \frac{\delta f}{\delta n'''} + \dots \quad (7.3)$$

Referências Bibliográficas

- Abigail Lubow; Sohrab Ismail-Beigi; T. P. Ma. Comparison of drive currents in metal-oxide-semiconductor field-effect transistors made of Si, Ge, GaAs, InGaAs, and InAs channels. *Applied Physics Letters*, v. 96, n. 122105, 2010.
- ASHROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid State Physics*. [S.l.]: Thomson Learning, 1976.
- B. J. Austin; V. Heine; L. J. Sham. General Theory of Pseudopotentials. *Physical Review*, v. 127, n. 1, p. 276–282, 1962.
- C. Thelander et al. Electron transport in InAs nanowires and heterostructure nanowires devices. *Solid State Communications*, v. 131, p. 573–579, 2004.
- Charles Kittel. *Introdução à física do estado sólido*. 5 ed. ed. [S.l.: s.n.], 1978.
- Cláudia L. dos Santos et al. Low hole effective mass in thin InAs nanowires. *Applied Physics Letters*, v. 96, n. 043111, 2010.
- Convers Herring. A New Method for Calculating Wave Functions in Crystals. *Physical Review*, v. 57, p. 1169–1177, 1940.
- DICK, K. A. A review of nanowire growth promoted by alloys and non-alloying elements with emphasis on au-assisted iii-v nanowires. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2008.
- G. B. Bachelet; D. R. Hamman; M. Schluter. Pseudopotentials that work: From H to Pu. *Physical Review B*, v. 26, n. 8, p. 4199–4228, 1982.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, v. 136, n. 3B, p. B 864, 1964.
- J. C. Slater. Wave Functions in a Periodic Potencial. *Physical Review*, v. 51, p. 846–851, 1937.
- James C. Phillips; Leonard Kleinman. New Method for Calculating Wave Functions in Crystal and Molecules. *Physical Review*, v. 116, n. 2, p. 287–294, 1959.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, v. 140, n. 4A, p. A 1133, 1965.
- MESSING, M. et al. The use of gold for fabrication of nanowire structures. *Gold Bulletin*, v. 42, n. 3, 2009.
- N. Troullier; José Luís Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical Review B*, v. 43, n. 3, p. 1993–2006, 1991.
- NANOTUBES and Nanowire. [S.l.]: World Cientific, 2007.

O. Madelung; M. Schulz; H. Weiss (Ed.). *Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology*. [S.l.]: Springer, 1982.

P. E. Blochl. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, v. 50, n. 24, p. 17953–17979, 1994.

PERSSON, A. I. et al. The fabrication of dense and uniform InAs nanowire arrays. *Nanotechnology*, v. 20, n. 225304, 2009.

Qingling Hang et al. Ambipolar conduction in transistors using solution grown InAs nanowires with Cd doping. *Applied Physics Letters*, v. 90, p. 062108, 2007.

R. G. Parr; W. Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. [S.l.]: Oxford University Press, 1989.

SCHMIDT, T. M. et al. Stability and electronic confinement of free-standing InP nanowires: *Ab initio* calculations. *Physical Review B*, v. 72, p. 193404, 2005.

Sergio M. Rezende. *A Física de Materiais e Dispositivos Semicondutores*. [S.l.]: Editora da Universidade Federal de Pernambuco, 1996.

VIANNA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. *Teoria quântica de moléculas e sólidos*. [S.l.]: Livraria da Física, 2004.

WANG, S. Q.; YE, H. Q. A plane-wave pseudopotential study on III-V zinc-blende and wurtzite semiconductors under pressure. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 14, p. 9579, 2002.

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](#)