

**Universidade de São Paulo  
Instituto de Física**

**Cálculos de Estrutura Eletrônica de  
Materiais e Nanoestruturas com Inclusão  
de Autoenergia: Método LDA-1/2**

**Mauro F. S. Ribeiro Jr.**  
(Centro de Pesquisas Avançadas Wernher von Braun)

**Orientador: Prof. Dr. Luiz Guimarães Ferreira**  
Co-orientador: Dr. Leonardo Fonseca

Tese apresentada ao  
Instituto de Física da  
Universidade de São  
Paulo como parte dos  
requisitos para obtenção  
do título de Doutor em  
Ciências

São Paulo, 13 de Dezembro de 2011

**FICHA CATALOGRÁFICA**  
**Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação**  
**do Instituto de Física da Universidade de São Paulo**

Ribeiro Junior, Mauro Fernando Soares

Cálculos de Estrutura Eletrônica de Materiais e Nanoestruturas com Inclusão de Autoenergia: Método LDA-1/2. São Paulo, 2012.

Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo. Instituto de Física. Depto. Física dos Materiais e Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Guimarães Ferreira

Área de Concentração: Física.

Unitermos: 1. Física; 2. Física da Matéria Condensada; 3. Física Computacional; 4. Física do Estado Sólido; 5. Física Teórica.



All that you touch  
All that you see  
All that you taste  
All you feel  
All that you love  
All that you hate  
All you distrust  
All you save.  
All that you give  
All that you deal  
All that you buy,  
Beg, borrow or steal.  
All you create  
All you destroy  
All that you do  
All that you say.  
All that you eat  
everyone you meet  
All that you slight  
Everyone you fight.  
All that is now  
All that is gone  
All that's to come  
And everything under the sun is in tune  
But the sun is eclipsed by the moon.

Eclipse, Dark Side of The Moon (1973) - Pink Floyd

Dedico este trabalho ao Professor **Luiz Guimarães Ferreira**.

# Agradecimentos

À minha família.

À Fernanda, minha doce companhia de sempre.

Aos meus grandes amigos de longe, Alexandre Flügel e Mauricio Pedrassi. Um dia trabalharemos juntos.

Aos meus colaboradores: Marcelo Marques e Lara K. Teles (ITA), Stephen Shevlin (UCL - UK), Alessandro Santana (UFU).

Ao diretor do Centro von Braun, Dario Thober, pela oportunidade.

Ao professor Guimarães pela orientação segura.

Aos colegas e funcionários do IFUSP e LCCA, à Pró-Reitoria de Pós-Graduação da USP e às agências financiadoras Capes, CNPq e FAPESP, e ao Thomas Young Centre (UK).

A Deus. A Natureza é Sua cortesia.

# Lista de Acrônimos

ASA .....	<i>Atomic Sphere Approximation</i>
BOS .....	<i>Band offset</i>
BZ .....	Zona de Brillouin
CBM .....	Mínimo (em energia) da banda de condução de um semicondutor. Do inglês <i>Conduction Band Minimum</i>
DFT .....	<i>Density functional theory</i> , ou teoria do funcional de densidade
DZP .....	<i>Double Zeta plus Polarisation</i>
$E_g$ .....	Energia do <i>band gap</i> eletrônico
FET .....	<i>Field-Effect Transistor</i>
GGA .....	<i>Generalised Gradient Approximations</i>
HOCO .....	<i>Highest Occupied Crystal Orbital</i>
ISBT .....	<i>Inter subband transition</i>
LASER .....	<i>Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation</i> , ou amplificação de luz por emissão estimulada de radiação
LED .....	<i>Light-Emitting Diode</i> , ou diodo emissor de luz
LMTO .....	<i>Linear Muffin-Tin Orbital</i>
LUCO .....	<i>Lowest Unoccupied Crystal Orbital</i>
MESFET .....	<i>Metal semiconductor field effect transistor</i>

- 
- MOSFET..... *Metal oxide semiconductor field effect transistor*, ou transistor de efeito de campo de semicondutor de óxido metálico
- NF..... Nano-fios
- NTC..... Nano-tubos de Carbono
- PAMBE..... *Plasma-assisted molecular beam epitaxy*
- PDOS..... Densidade de estados projetada. Do inglês *projected density of states*
- PP..... Pseudopotencial
- QCL..... *Quantum cascade LASER*
- SCTB..... *Self-consistent tight-binding*
- SO..... (interação ou acoplamento ou energia de) *spin*-órbita
- VB..... Banda de valência, do inglês *Valence Band*.
- VBM..... Máximo (em energia) da banda de valência de um semicondutor. Do inglês *Valence Band Maximum*
- WZ..... Wurzita (termo em inglês; *wurtzite*). Símbolo na notação de Hermann-Mauguin  $P6_3mc$
- ZB..... Zinblende. Estrutura cristalina com símbolo na notação de Hermann-Mauguin dado por  $F\bar{4}3m$

# Conteúdo

<b>1</b>	<b>Introdução Geral</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Métodos</b>	<b>9</b>
2.1	Teoria do LDA-1/2	9
2.1.1	Introdução: teoria do funcional de densidade	9
2.1.2	Aproximações para $E_{xc}$	13
2.1.3	Teoria do Funcional de Densidade com spin	15
2.1.4	Códigos utilizados	15
2.1.5	O teorema de Janak	16
2.1.6	Energias de Ionização em Átomos	19
2.1.7	Sistemas cristalinos	23
2.2	Simulação de heteroestruturas	26
<b>3</b>	<b>Resultados</b>	<b>38</b>
3.1	Interface SiO <sub>2</sub> /Si	38
3.1.1	Introdução	38
3.1.2	Métodos	39
3.1.3	Resultados	39
3.2	Interface AlAs/GaAs	46
3.2.1	Introdução	46
3.2.2	Métodos	46
3.2.3	Resultados	47
3.3	AlN/GaN	54
3.3.1	Introdução	54
3.3.2	Métodos	55
3.3.3	Resultados	56

---

3.4	Interface CdSe/CdTe . . . . .	64
3.4.1	Introdução . . . . .	64
3.4.2	Métodos . . . . .	65
3.4.3	Resultados . . . . .	66
3.5	Materiais Fotocatalíticos . . . . .	80
3.5.1	Introdução . . . . .	80
3.5.2	Métodos . . . . .	82
3.5.3	Resultados . . . . .	84
3.5.4	$Ti_{1-\delta}O_4N$ . . . . .	95
3.6	Fios Quânticos de ZnO . . . . .	103
3.6.1	Introdução . . . . .	103
3.6.2	Métodos . . . . .	104
3.6.3	Resultados . . . . .	105
4	Conclusões	112
5	Resumo das Atividades Acadêmicas	117
	Bibliografia	119

# Lista de Figuras

2.1	Comportamento dos autovalores do nível 3p do átomo de Silício em função da ocupação. Cálculos realizados usando o programa ATOM [1]. . . . .	19
2.2	Energias (ou potenciais) de ionização (PI) de diferentes espécies atômicas, calculadas com ocupações fracionárias no método LDA-1/2 [2]. . . . .	20
2.3	A extensão radial do estado de transição do orbital O 2p atômico (pontilhada) é comparável ao raio de corte aplicado ao potencial de autoenergia (tracejada). O potencial de autoenergia completo do orbital O 2p (sólida) é mostrado para comparação. . . . .	25
2.4	Esquema ilustrativo para o modelo de Anderson de eletro-afinidade [3], com a afinidade eletrônica $\chi$ , energia de ionização $E_i$ e função trabalho $W$ de um semicondutor. . . . .	27
2.5	Esquemas dos diferentes tipos de alinhamentos de bandas em interfaces de semicondutores: (a) "straddling", <i>e.g.</i> AlAs/GaAs; (b) staggered, <i>e.g.</i> CdSe/CdTe; (c) "broken gap", <i>e.g.</i> InAs/GaSb. . . . .	29
2.6	Esquema do alinhamento de bandas quando consideramos um modelo linear. (a) Semicondutores A e B antes da junção e (b) após a junção. F, V, C, G, VF significam energias de Fermi, topo da banda de valência, fundo da banda de condução, <i>band-gap</i> , diferenças entre energias de Fermi e topo da banda de valência, respectivamente. Subscritos A e B referem-se aos materiais A e B, respectivamente. Representamos os "band bendings" com as diferenças de energia de <i>bulk</i> e vácuo, considerando como modelo simplificado que tais diferenças são imutáveis na junção. Níveis de Fermi convergem para um único valor na junção. . . . .	36
3.1	Modelos de interface tipo esfera-e-bastão, relaxados com DFT-LDA: (a) SiO <sub>2</sub> $\beta$ -cristobalite (Modelo <b>I</b> ) e (b) $\beta$ -tridymite (Modelo <b>II</b> ) sobre a superfície de Si (001). Cinza clara (amarela): Si; cinza escura (vermelha): O. . . . .	40

3.2	Densidade de estados projetadas em diferentes átomos de Si na estrutura (cálculo LDA). . . . .	43
3.3	Densidade de estados projetadas em diferentes átomos de Si na estrutura (cálculo LDA-1/2). . . . .	44
3.4	Variação espacial da energia das bordas de valência e condução para os modelos de interface considerados, Modelos <b>I</b> (quadrados / preta) e <b>II</b> (triângulos / vermelha). Centro: modelos esfera-e-bastão de interface Si/SiO <sub>2</sub> com os planos de Si alinhados; Topo: variação (em energia) espacial dos <i>bandgaps</i> ; Abaixo: variação espacial (em energia) dos <i>band offsets</i> da interface Si/SiO <sub>2</sub> . Os diagramas Topo e Abaixo estão em escala com os modelos de interface ao centro (a origem da coordenada <i>z</i> é indicada por uma seta). A referência é o meio do <i>bandgap</i> e as linhas ligando os pontos são guias para os olhos. . . . .	45
3.5	Comportamento do <i>bandgap</i> do GaAs (AAs) em função do raio de corte (CUT) do LDA-1/2 usado para limitar o alcance do potencial de autoenergia do As (As-05 <i>p</i> ). O valor ótimo do CUT é encontrado variacionalmente, com o máximo valor de <i>bandgap</i> . Triângulos e quadrados identificam presença ou não de correção escalar relativística (sem <i>spin</i> -órbita), respectivamente, aplicada aos pseudopotenciais. as linhas representam apenas guias para os olhos. . . . .	48
3.6	Acima: <i>Bandgaps</i> LDA (pontilhado) e LDA-1/2 (sólido) ao longo da heteroestrutura AAs/GaAs; centro: modelo de heteroestrutura com GaAs à esquerda e AAs à direita; abaixo: Máximo da banda de valência (VBM) e mínimo da banda de condução (CBM) LDA (pontilhado) e LDA-1/2 (sólido) ao longo da interface, com referência no centro do <i>bandgap</i> . Os <i>band offsets</i> de condução e valência (CBO/VBO) são indicados. Em todos os casos, a correção de autoenergia foi aplicada apenas ao orbital As <i>p</i> . A linha vertical indica a interface física. A distância entre dois planos atômicos é de aproximadamente 1,4 Å. . . . .	50

- 3.7 Acima: Band gaps LDA-1/2 ao longo da heteroestrutura  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  para diferentes concentrações de Al (ponto-tracejada:  $x=100\%$ ; pontilhada:  $x=75\%$ ; tracejada:  $x=50\%$ ; sólida:  $x=25\%$ ); centro: modelo de heteroestrutura com GaAs à esquerda e  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  à direita; abaixo: Máximo (ou topo) da banda de valência (VBM) e mínimo (ou fundo) da banda de condução (CBM) para o LDA-1/2 ao longo da heteroestrutura  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  para diferentes concentrações de Al (os estilos de linha têm o mesmo significado que na figura de cima). Em todos os casos, a correção de autoenergia foi aplicada apenas ao orbital As  $p$ . A linha vertical indica a interface física. A distância entre dois planos atômicos é de aproximadamente  $1,4 \text{ \AA}$ . . . . . 51
- 3.8 *band offsets* de condução e valência CBO/VBO calculados com LDA-1/2 para a interface  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  e diferentes concentrações de Al no GaAs. Linhas conectando os símbolos servem como guias para os olhos. Inserção: *bandgaps Bulk* para o  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  como função da concentração de Al. . . . . 52
- 3.9 Densidade de estados LDA (acima) e LDA-1/2 (abaixo), projetada plano a plano da interface AlN/GaN. O modelo à esquerda representa a interface correspondente, com o GaN abaixo (substrato) e o AlN como filme epitaxial. . . . . 58
- 3.10 (a) Variações das bordas das bandas de valência e de condução ao longo da estrutura, no sentido do GaN para o AlN, com referência em energia no topo da valência; (b) variação do *band gap* da mesma maneira descrita em (a). Linhas sólidas pretas representam o LDA-1/2; linhas pontilhadas vermelhas representam o LDA. . . . . 60
- 3.11 Densidade de estados projetada em cada plano: (a) LDA (b) LDA-1/2. . . . . 61
- 3.12 Densidade de estados projetada em cada plano, por orbital: (a),(b) PDOS total - orbitais  $s$  LDA e LDA-1/2; (c),(d) PDOS total - orbitais  $p$  LDA e LDA-1/2; (e),(f) PDOS total - orbitais  $d$  LDA e LDA-1/2. . . . . 62
- 3.13 (a) Variações das bordas das bandas de valência e de condução ao longo da estrutura, no sentido do GaN para o AlN, separada por orbitais  $s$ ,  $p$  e  $d$ . Referência em energia no topo da banda de valência; (b) variação do *band gap* da mesma maneira descrita em (a). Linhas sólidas pretas representam o LDA-1/2; linhas pontilhadas vermelhas representam o LDA. . . . . 63
- 3.14 Esquema de supercélula mostrando a interface CdSe/CdTe. Note que a direção  $c$  da *wurtzite* é paralela ao plano de interface. Cd (marrom claro), Te (magenta) e Se (amarelo). . . . . 66

- 3.15 Determinação variacional do CUT para ânions, usando LDA-1/2 sem considerar o acoplamento *spin*-órbita. Linhas horizontais representam valores experimentais e LDA dos bandgaps. . . . . 67
- 3.16 Estruturas de bandas LDA-1/2 (linhas sólidas) e LDA (linhas pontilhadas) para wz-CdTe *bulk* (topo) e CdSe (abaixo), ambos incluindo acoplamento SO. A correção de autoenergia muda muito pouco as energias LDA com SO, tendo impacto maior nos *bandgaps* LDA. Os níveis de referência são estabelecidos nos topos das bandas de valência. 69
- 3.17 Estruturas de bandas LDA-1/2 (linhas sólidas) e LDA (linhas pontilhadas) para wz-CdTe *bulk* (topo) e CdSe (abaixo), tensionadas às constantes de rede do CdSe e CdTe, respectivamente, ambas incluindo acoplamento SO. Os valores de *bandgap* LDA e LDA-1/2 são bastante diferentes (vide Tab. 3.7). Os níveis de referência são estabelecidos nos topos das bandas de valência. Note que a escala difere da Fig. 3.16 para enfatizar os detalhes em torno do ponto  $\Gamma$ . . . . . 70
- 3.18 *Bandgaps bulk* LDA-1/2 (sem SO) *versus* parâmetro de rede  $c$  para o CdTe (à esquerda) e CdSe (à direita). Consideramos dois casos: quadrados (caso A) representando cálculos nos quais simplesmente fixamos o parâmetro de rede  $a$  no valor calculado para o *bulk* com LDA; círculos (caso B) representando cálculos nos quais primeiramente calculamos com LDA o parâmetro de rede otimizado correspondente a cada  $c$  tensionado. Setas verticais indicam o valor de equilíbrio de  $c$  calculado com LDA (que rotulamos  $c_0$ ). Note o comportamento curioso próximo do equilíbrio para o CdTe, que apresenta um ponto de viragem perto de  $c_0$ , enquanto para o CdSe a inclinação é quase constante na variação, exceto em torno de  $c_0$  no caso B. . . . . 73
- 3.19 Densidades de estados projetadas (PDOS), calculadas sem *spin*-órbita, plano a plano com  $a$ -CdSe (para  $a$ -CdTe os gráficos são semelhantes). Cálculos feitos com (a) LDA e (b) LDA-1/2. As linhas de PDOS foram espaçadas entre si aproximadamente do mesmo valor do espaço entre os planos (figura à esquerda), para melhorar a visualização. 76

- 3.20 Acima: CBM e VBM ao longo da heterojunção, calculados com LDA-1/2, do lado do CdTe (à esquerda) ao lado do CdSe (à direita). Linhas sólidas e tracejadas correspondem a heterojunções com  $a$ -CdSe e  $a$ -CdTe, respectivamente. Distâncias inter-planares médias de  $\approx 1,92$  Å e  $\approx 1,89$  Å para  $a$ -CdSe e  $a$ -CdTe, respectivamente; ao meio: modelo de heteroestrutura (amarelo claro: Cd; amarelo escuro: Se; vermelho: Te); abaixo: Bandgaps LDA-1/2 ao longo da heterojunção, do lado do CdTe (à esquerda) ao lado do CdSe (à direita). Os estilos de linhas têm o mesmo significado do gráfico acima. Efeitos de SO não estão incluídos. . . . . 78
- 3.21 Espectro de emissão solar, mostrando as irradiâncias acima da atmosfera e ao nível do mar. O máximo de emissão encontra-se próximo ao verde, correspondendo aos fótons de energia 2,5 eV. Crédito da figura: [http://en.wikipedia.org/wiki/Solar\\_variation](http://en.wikipedia.org/wiki/Solar_variation) . . . . . 81
- 3.22 Gráfico de  $E_g$  em função do parâmetro de corte CUT, para o  $\text{TiO}_2$ , usando tanto o  $\text{Ti}_p$  (triângulos/linha vermelha) como o  $\text{Ti}_{cc}$  (quadrados, linha preta). O-05p significa correção LDA-1/2 com CUT no orbital  $p$ . O CUT extremo escolhido é aproximadamente 2,9 unidades atômicas. Note que há uma pequena diferença no  $E_g$  se usarmos elétrons  $p$  na valência ou um pseudopotencial com correções de caroço. Ainda, os raios de truncamento CUT são os mesmos para ambos os casos. Os pontos calculados são conectados por *splines*, para guiar os olhos. . . . . 85
- 3.23 Estrutura de bandas para a rutile  $\text{TiO}_2$  *bulk*, mostrando o alargamento de  $E_g$  devido à correção de autoenergia. O  $E_g$  LDA-1/2 neste gráfico é 2,70 eV, enquanto o LDA resulta em  $E_g=1,38$  eV (vide Tab. 3.10). A largura da banda  $p$  é de 5,26 eV. . . . . 86
- 3.24 Estrutura de bandas da rutile  $\text{TiO}_2$  dopada com N calculada com LDA (A) e LDA-1/2 (B). O zero de energia está na banda  $\text{N}(p)$ . Um efeito da correção de autoenergia é um deslocamento rígido das bandas, sem alterar sensivelmente seus formatos e larguras. Como um resultado importante, a largura da banda  $p$  é praticamente a mesma no LDA-1/2, como pode ser visto no gráfico de PDOS. A distância da banda  $\text{N}(p)$  ao topo da banda de valência (VB) vai de 0,3 eV a 0,4 eV em (B). À parte do deslocamento rígido nas bandas de (A) para (B), há também alguma tendência de localização dos níveis no topo da banda de valência, como pode ser visto na banda  $\text{N}(p)$ . . . . . 89

- 3.25 Contribuições das espécies N e O na densidade de estados. A substituição por N atua como uma dopagem tipo "p". (A) é a PDOS sobre os orbitais  $p$  no sistema dopado com N, (B) é o mesmo de (A), porém usando DOS total para mostrar a comparação dos outros níveis com o DOS total, (C) é o PDOS e DOS total para o sistema neutro (sem N), e (D) é o PDOS para níveis  $N(p)$  como calculado com polarização de *spin*, em concordância qualitativa com a Ref. [4], com o diferencial de ter um valor de  $E_g$  confiável (2,0 eV) (Vide Sec. 3.5.3). A referência da energia está em VBM. Linhas verticais pontilhadas representam os níveis de Fermi. DOS negativa significa *spin* para baixo. . . . . 90
- 3.26 Gráfico do estado HOCO (em azul claro) da supercélula de  $\text{TiO}_2$  dopada com N (LDA-1/2), em um nível de contorno de  $0,05e$ , indicando uma quantidade significativa de caráter  $N(p)$  mas também algum caráter  $O(p)$ . Átomos de Ti são representados por esferas rosas, átomos de O por esferas vermelhas e átomos de N por esferas azuis. . . . 92
- 3.27 PDOS para o  $\text{TiO}_2$  dopado com N, com concentração variável de defeitos. A sequência mostra o "pinning" do nível de Fermi, do caso dopado com N (A) ao sistema dopado com N + simples vacância de O (B), o sistema dopado com N + duas vacâncias de oxigênio (C), e o sistema dopado com dois N + uma vacância de O (D), vide texto. Somente para o caso (C), e somente na condução, o material apresenta dependência do *spin*. Referência em energia em VBM; linhas pontilhadas representam os níveis de Fermi. . . . . 94
- 3.28 PDOS para o  $\text{TiO}_2$  dopado com N, com concentração variável de defeitos. De baixo para cima, resultados para supercélulas  $2 \times 2 \times 3$ ,  $3 \times 3 \times 3$ ,  $3 \times 3 \times 4$  e  $4 \times 4 \times 4$ . Vemos que a posição do nível de defeito com relação ao topo da banda de valência está convergida já na supercélula menor. . . . . 96
- 3.29 Modelo bastão e esfera para o  $Cmcm$   $\text{TiON}$ , em supercélula de  $3 \times 1 \times 1$ . Azul para N, vermelha para O, cinza para Ti. . . . . 99
- 3.30 PDOS para as várias estruturas defectivas, calculadas usando LDA-1/2. Os valores nos cantos superiores esquerdos são os *bandgaps* em eV. Há um equilíbrio do *bandgap* causado por, de um lado, vacâncias de Ti; por outro lado, o *bandgap* depende da quantidade de carga no sistema, que influencia na posição do nível de Fermi fixando-o na banda de condução. O *bandgap* experimental é 2,6(1) eV [5]. . . . . 100
- 3.31 Nanofios triangulares de  $\text{ZnO}$ , como descobertos por Wang et al. [6]. . . . . 103

- 3.32 Modelos esfera-e-bastão para os NFs triangulares de ZnO, sendo Oxigênios as vermelhas, Zinco as cinzas e Hidrogênios as azuis claras. As estequiometrias usadas foram  $(\text{ZnO})_{13}\text{H}_{18}$ ,  $(\text{ZnO})_{22}\text{H}_{24}$ ,  $(\text{ZnO})_{33}\text{H}_{30}$  e  $(\text{ZnO})_{46}\text{H}_{36}$ . . . . . 105
- 3.33 PDOS LDA-1/2 para átomos de Zn e O do NF  $(\text{ZnO})_{46}$  para os casos passivados (P) e não-passivados (NP). Sobrescritos  $s$  e  $i$  significam átomos de superfície e internos, respectivamente.  $(a)$  é o PDOS *bulk*.  $(b)/(c)$ ,  $(d)/(e)$ ,  $(f)/(g)$ ,  $(h)/(i)$  representam os casos P/NP de Zn superficial, Zn interno, O superficial a O interno, respectivamente.  $(j)$  e  $(k)$  são DOS totais para P e NP. Linhas sólidas, tracejadas e pontilhadas significam estados  $s$ ,  $p$  e  $d$ , respectivamente. Níveis de Fermi definidos no zero. . . . . 107
- 3.34 (a) Valores de *bandgaps* ( $E_g$ ) para diferentes nanofios, bem como para o ZnO *bulk* (linhas horizontal representam  $E_g$  experimentais e calculados para o *bulk* ). Quadrados e triângulos representam Nanofios de ZnO não-passivados (NP) e passivados (P) com hidrogênio; símbolos vazios (cheios) e linhas sólidas (pontilhadas) representam os casos LDA (LDA-1/2); (b) Valores de energia de confinamento LDA e LDA-1/2  $E_g$  para os mesmos casos, calculadas como  $E_g^{NF} - E_g^{bulk}$ . Pontos e linhas têm o mesmo significado que em (a). As linhas conectando os símbolos servem apenas para guiar os olhos. . . . . 108

# Lista de Tabelas

3.1	Ângulos e comprimentos de ligações nos Modelos I e II calculados nas interfaces, longe delas ( <i>inn</i> ), e no <i>bulk</i> ( <i>blk</i> ) <sup>a</sup> . . . . .	41
3.2	$E_g$ s <i>bulk</i> e <i>filme</i> do Si e SiO <sub>2</sub> . . . . .	42
3.3	<i>Band offsets</i> de valência (VBO) e condução (CBO) para os Modelos <b>I</b> e <b>II</b> , calculados com LDA, LDA-1/2, GW, e dados experimentais. . . . .	43
3.4	Parâmetros <i>bulk</i> estruturais e eletrônicos para AlAs e GaAs. Todos os resultados foram obtidos sem considerar o efeito de acoplamento <i>spin</i> -órbita; "d" e "i" significam $E_g$ direto e indireto, respectivamente. . . . .	49
3.5	<i>Bandgaps</i> ( $E_g$ ) <i>bulk</i> , <i>bulk</i> tensionados ( <i>str</i> ) e na heteroestrutura ( <i>het</i> ), em eV. Os valores dos <i>band offsets</i> de condução (CBO) e valência (VBO) também são mostrados, todos em eV. . . . .	57
3.6	Parâmetros de rede LDA do <i>bulk</i> em equilíbrio e do <i>bulk</i> tensionado para wz-CdSe e wz-CdTe. O rótulo <i>tns</i> LDA refere-se ao CdTe (CdSe) <i>bulk</i> tensionado com parâmetros de rede ( $a_{\parallel}$ e $c$ ) do CdSe (CdTe). Valores experimentais foram retirados da Ref. [7]. . . . .	67
3.7	<i>Bandgaps</i> ( $E_g$ ) dos wz-CdSe e CdTe <i>bulk</i> sem e com acoplamento SO [ $E_g(\text{SO})$ ], e parâmetro de separação de banda $\Delta_{\text{SO}}$ . Valores experimentais são mostrados, para comparação [7]. . . . .	71
3.8	Bandgaps dos CdSe e CdTe <i>bulk</i> tensionados (vide texto) e na heteroestrutura, calculados com LDA-1/2. Valores <i>tns</i> referem-se ao <i>bulk</i> CdTe (CdSe) tensionado à constante de rede $c$ do CdSe (CdTe), com o valor de $a$ otimizado ao seu valor de equilíbrio correspondente. <i>het</i> é semelhante a <i>tns</i> , exceto que os <i>bandgaps</i> são tomados dos cálculos de heteroestruturas. Para comparação, são mostrados os valores de <i>bandgap bulk</i> dos materiais tensionados, calculados com <i>spin</i> -órbita. . . . .	72

- 3.9 *Band offsets* LDA-1/2 para as configurações *a*-CdTe (primeira coluna) e *a*-CdSe (segunda coluna). Em parênteses, valores LDA correspondentes. . . . . 79
- 3.10 Tabela mostrando uma comparação de  $E_g$ s eletrônicos calculados usando parâmetros de rede experimentais (Exp. LP, Coluna 2) [8] e teóricos [GGA (GGA LP, Coluna 3), LDA (LDA LP, Coluna 4)] para a rutilo  $\text{TiO}_2$  *bulk*. Valores LDA calculados com o código Siesta usam pseudopotenciais Ti correspondentes a cada linha da primeira coluna da tabela. Valores do Wien2k são mostrados para comparação com resultados obtidos com métodos de pseudopotenciais.  $E_g$ s GW/LDA+U, quando disponíveis, são mostrados.  $E_g$  experimentais da rutilo e anatase são 3,02 eV [9] e 3,20 eV [10], respectivamente.  $\text{Ti}_{cc}$  significa PP de Ti com correções de caroço;  $\text{Ti}_p$  significa PP de Ti com elétrons *p* na valência. . . . . 87
- 3.11 Tabela mostrando uma comparação de comprimentos de ligações experimentais e teóricos, para diferentes ambientes químicos. Seguimos a Ref. [11] e rotulamos O1 e O2 os átomos de oxigênio com 4 e 3 titânios vizinhos, respectivamente. A primeira coluna mostra o átomo central. As linhas encontram o primeiro átomo vizinho, se aplicável. Em colchetes, os valores experimentais [11], para comparação. 101
- 3.12 Tabela mostrando os valores de  $E_g$  calculados para diferentes espessuras de NFs. Os rótulos na primeira coluna representam as estequiometrias  $(\text{ZnO})_{13}\text{H}_{18}$ ,  $(\text{ZnO})_{22}\text{H}_{24}$ ,  $(\text{ZnO})_{33}\text{H}_{30}$  e  $(\text{ZnO})_{46}\text{H}_{36}$ , e ZnO *bulk*, também identificado como um NF de diâmetro infinito ( $\infty$ ).  $E_g$  experimental é 3,44 eV [7] . . . . . 106

# Abstract

In this work, we use the recently developed method DFT/LDA-1/2 to calculate excited states in materials science. In the introductory chapter we review the Density Functional Theory (DFT) and include an introduction to LDA-1/2 method. In the results chapter, we hope to have shown the utility of the LDA-1/2 for band offsets of junctions between semiconductors and semiconductor/insulator. The method has been studied and applied in its best functional form, involving knowledge of the basic chemistry of systems. We carefully chose important systems for different applications, whose model structures for simulations are on the limit or out of range of methodologies that involve high computational costs, but that were widely characterised experimentally. We concentrated our actions in the study of the predictive capacity of the method for band alignments, specially important for micro and optoelectronics. In the case when it was not possible to compare our results with experiments, we compared them to state-of-the-art calculations done with, *e.g.*, the *GW* method. Good results were obtained for bandgaps and band offsets for the AlAs/GaAs, Si/SiO<sub>2</sub>, AlN/GaN and the CdSe/CdTe interfaces, which represent the different types of possible junctions, with common anions (*e.g.* AlAs/GaAs, AlN/GaN) and without (*e.g.* Si/SiO<sub>2</sub>, CdSe/CdTe), or lattice matched (*e.g.* AlAs/GaAs) or mismatched (*e.g.* CdSe/CdTe, Si/SiO<sub>2</sub>) and different offsets types, *e.g.* "straddling" (AlAs/GaAs) or "staggered" (CdSe/CdTe). We systematically analysed the behaviour around the bandgap along the interface, verifying the atomic plane-to-plane behaviour of the valence and conduction band edges with LDA-1/2 in comparison to LDA, or comparing different model structures within LDA-1/2, as in the case of CdSe/CdTe and Si/SiO<sub>2</sub>. For the case of AlAs/GaAs, we took advantage of the lattice matching and tried an alloying of the interface model, as Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As/GaAs, to study the variation of valence/conduction edges and bandgap as function of composition  $x$ .

After the 3D (bulk) and 2D (film) structures, we also studied the 1D ZnO nanowires, with interesting results for special triangular geometries. We have found the ZnO bulk bandgap, and predicted a range of values for experimentalists. also, confinement effects were analysed for LDA in comparison to LDA-1/2.

Finally, we showed results of a unique opportunity of application of the LDA-1/2 in photocatalytic material, recently discovered Ti<sub>1- $\delta$</sub> O<sub>4</sub>N. Our work involves the application of a new method to a current and very challenging problem, the clean energy generation (specifically water-splitting). A major challenge comes from the fundamental difficulties to predict the band gaps theoretically, in particular for large systems due to computational costs involved. This difficulty forces most researchers to use adjustable parameters or semi-empirical methods and/or simplified models to accurately describe experimental findings. This becomes a drawback to the study of potentially efficient photocatalyst materials, which are still not characterised or optimised.

We believe that this work is of major interest to the solid state, energy, and advanced materials chemistry communities because it offers a fast and accurate approach for predicting bandgaps defect states, without adjustable parameters, based on a sound theoretical procedure for removing the spurious electron self-energy. Our calculations validate our new method for this particular class of problems though comparisons with experiments as well as state-of-the-art methods *e.g.* GW and LDA+U. Because of its high computational efficiency, this new method opens the opportunity for tackling more realistic models and thus more accurate calculations, particularly for clean energy generation. We model in particular substitutional nitrogen-doped rutile TiO<sub>2</sub>, which is a material of substantial interest for hydrogen generation from water-splitting and whose electronic structure is still contentious. We could use the LDA-1/2, with excellent results, to describe the bandgaps of the new system Ti<sub>1- $\delta$</sub> O<sub>4</sub>N, which presents vacancies of Ti and has experimentally shown superior photocatalytic activity.

# Resumo

Neste trabalho, utilizamos o desenvolvimento recente do método DFT/LDA-1/2 para cálculos de estados excitados em materiais. Começamos com um resumo da teoria do funcional da densidade (DFT) e incluímos uma introdução ao método LDA-1/2 para cálculos de excitações em sólidos. Na compilação dos resultados esperamos ter demonstrado a utilidade do LDA-1/2 para cálculos de alinhamentos de bandas em junções semicondutor/semicondutor e semicondutor/isolante. A aplicação do método envolve o conhecimento da química básica dos sistemas. Para tanto, escolhemos sistemas importantes para diversas aplicações, e cujos modelos de simulação estão no limite ou fora do alcance de metodologias que envolvem alto custo computacional, mas que foram bem caracterizados experimentalmente. Concentramos nossas ações no estudo da capacidade preditiva do LDA-1/2 para alinhamentos de bandas, os chamados *band offsets*, particularmente importantes para a micro e optoeletrônica. Quando não foi possível compararmos nossos resultados com o experimento, procuramos a comparação com métodos estado-da-arte como *GW*. Bons resultados foram obtidos para *band gaps* e *band offsets* de interfaces AlAs/GaAs, Si/SiO<sub>2</sub>, AlN/GaN e CdSe/CdTe, que representam os diferentes tipos de junções possíveis, com (*e.g.* AlAs/GaAs, AlN/GaN) e sem (*e.g.* Si/SiO<sub>2</sub>, CdSe/CdTe) ânions comuns, com (*e.g.* AlAs/GaAs) e sem (*e.g.* CdSe/CdTe, Si/SiO<sub>2</sub>) casamento de parâmetros de rede e diferentes tipos de alinhamentos ("straddling", *e.g.* AlAs/GaAs ou "staggered" *e.g.* CdSe/CdTe). Analisamos de maneira sistemática o comportamento do entorno do *bandgap* ao longo da interface, verificando plano a plano atômico o comportamento das bordas de valência e condução com LDA-1/2 em comparação com o LDA, ou comparando diferentes modelos dentro do LDA-1/2, como o caso do CdSe/CdTe e do Si/SiO<sub>2</sub>. Para o caso AlAs/GaAs, aproveitamos o casamento de parâmetros de rede dos semicondutores constituintes e tentamos um modelo de interface de ligas Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As/GaAs para estudar a variação de valência, condução e *bandgap* em função da composição *x*. No AlN/GaN, estudamos também os offsets com as contribuições dos orbitais separadamente. Em todos os casos o LDA-1/2 levou-nos a resultados interessantes com modelos simples. A exploração de novas fronteiras de aplicação do método fez-se necessária com a diminuição da dimensionalidade dos sistemas, de 3D (*bulk*) para 2D (interfaces) e depois para 1D, ou seja, fios quânticos ("nanofios"). Nosso material de estudo para fios foi o ZnO que, além da motivação oriunda de conhecidas aplicações em optoeletrônica, apresenta desafios para simulações *bulk* com qualquer método, e que foi abordado com certo sucesso usando o LDA-1/2 anteriormente, sendo que para fios quânticos encontramos resultados interessantes em geometrias triangulares que facilitaram os modelos. Calculamos o *bandgap* ZnO *bulk* e de nanofios passivados e não passivados com hidrogênios usando LDA e LDA-1/2 sem polarização de *spin*. As estruturas de bandas e o *bandgap* como função do diâmetro do nanofio foram calculados e ajustes com funções de decaimento foram feitos para comparação, por extrapolação, dos *bandgaps* com valores experimentais. Foi possível comparar nossos resultados de fios com o *bulk*, e prever uma faixa de variação de *bandgaps* que os experimentais podem encontrar para nanofios triangulares de ZnO. Também foi feita análise de energias de confinamento em fios quânticos de ZnO, comparando o LDA com LDA-1/2.

Finalmente, mostramos os resultados de uma oportunidade de aplicação do método a um material com defeitos, recentemente descoberto e promissor, e com enorme mercado potencial em fotocatalise, o Ti<sub>1-δ</sub>O<sub>4</sub>N. Nosso trabalho envolveu a aplicação do LDA-1/2 a um problema muito desafiador, *e.g.* a geração de energia limpa, especificamente a separação da molécula de água para produção de hidrogênio. O desafio maior vem da dificuldade de predição de *bandgaps* teoricamente, em particular para sistemas grandes como é o caso de modelos atomísticos com defeitos, devido aos altos custos computacionais envolvidos. Tais dificuldades forçam os pesquisadores a usarem parâmetros ajustáveis ou métodos semi-empíricos, ou modelos simplificados demais para descrever precisamente resultados experimentais. Isto dificulta o estudo dos sistemas fotocatalíticos potencialmente eficientes e que não foram ainda caracterizados ou otimizados. O LDA-1/2 é aqui validado para esta classe de materiais, abrindo assim a oportunidade para estudar sistemas mais realísticos e complexos para cálculos ainda mais precisos, particularmente para geração de energia limpa. Em particular, modelamos o TiO<sub>2</sub> na estrutura *rutile* com nitrogênio substitucional, cuja estrutura eletrônica é ainda debatida. Foi a primeira aplicação do LDA-1/2 a sistemas com algum tipo de defeito, com ótimos resultados para o novo sistema Ti<sub>1-δ</sub>O<sub>4</sub>N com vacâncias de Ti.

# Capítulo 1

## Introdução Geral

”Um nanometro é algo próximo a que chegamos ao dividirmos o diâmetro de um fio de cabelo cem mil vezes”.

Nosso trabalho envolve simulações. Para introduzir apropriadamente nossos resultados e motivar nosso estudo, é necessário incluir as simulações dentro do termo tecnologia, que é a ciência aplicada, e está relacionada com a feitura de coisas. O termo nanotecnologia define a manipulação da matéria com precisão atômica. Porém, existe uma linha histórica do desenvolvimento tecnológico que culminou com a necessidade de desenvolvimento da nanotecnologia. Dentro desse desenvolvimento, as simulações têm um papel que corre paralelamente ao desenvolvimento da computação. A nanotecnologia passou a ser multidisciplinar à medida que as simulações foram tornando-se cada vez mais úteis. Os experimentos científicos às vezes dependem de muitas pessoas, equipamentos muitas vezes caríssimos, materiais de consumo e muito tempo. Simulações podem depender de um operador e um computador, e podem ser usadas tanto para projetar novos sistemas como para caracterizar sistemas já existentes. Centenas e até milhares de testes podem ser feitos seguidamente, todo o tempo. Encontrar tendências partindo do entendimento básico dos sistemas pode ajudar muito os experimentais acadêmicos e também de indústria.

Em termos econômicos, a nanotecnologia busca sistemas menores, com menor consumo de energia, mais eficientes em muitos casos mais baratos. As tecnologias mais importantes da segunda metade do século passado, como o transistor, foram muito reduzidas em dimensionalidade. A expressão *microeletrônica* deriva do tamanho micrométrico típico da zona ativa de um transistor na década de 70, como por exemplo o comprimento do canal semiconductor ou a espessura do dielétrico de porta, em um transistor de efeito de campo (FET). A transição para a era da *nanoeletrônica* já está sendo feita há algumas décadas, na medida em que as dimensões

---

do canal são hoje da ordem de 20 nanômetros, aproximadamente o tamanho de um ribossomo celular que participa do mecanismo de síntese proteica na célula humana. À medida que os volumes dos dispositivos diminuem, os efeitos das superfícies e interfaces entre os materiais passam a afetar o dispositivo como um todo, pois estatisticamente as impurezas e defeitos passam a ser ainda mais relevantes no sistema. Isto exige um entendimento da física de dispositivos no nível atômico, de modo a determinar o impacto de tais defeitos na estrutura e transporte eletrônicos. Portanto, a miniaturização trouxe também dificuldades no controle dos processos físicos, e novos desafios têm surgido, exigindo a pesquisa de novos materiais para a eletrônica.

Um elemento crucial no avanço científico e tecnológico foi a evolução da capacidade de processamento dos computadores, que tornou possíveis simulações atômicas em larga escala e levou ao entendimento de sistemas mais complexos, num ciclo que se auto-alimenta: com processamento mais rápido é possível testar teorias mais detalhadas e modernas, que por sua vez levam ao desafio de entender sistemas ainda mais complexos, que por sua vez exigem processamento mais rápido, e assim por diante. Nesse contexto, a "teoria do funcional de densidade" (DFT), originada dos trabalhos de Hohenberg, Kohn e Sham [12, 13], é considerada a melhor aproximação da mecânica quântica convencional para se tratar sistemas sólidos complexos sendo, com larga vantagem, a mais utilizada em simulações de estrutura eletrônica de materiais. À época em que a DFT começou a ser desenvolvida, a tecnologia dos computadores era ainda muito nova e não acompanhou o desenvolvimento teórico. Trinta anos foram necessários para que a DFT se estabelecesse como uma grande teoria aplicada aos desenvolvimentos tecnológicos e descobertas científicas, fato comprovado com a estatística de 110 anos (1893 a 2003) do prestigiado periódico *Physical Review*, com a presença dos trabalhos sobre DFT no topo da lista [14, 15]. A *DFT* ocupa hoje posição de destaque por combinar precisão analítica com melhor tecnologia de computadores e velocidade de processamento, que são resultado da agressiva miniaturização obtida no âmbito da nanotecnologia e desenvolvida em sua técnica fabril pela indústria de microeletrônica. Seu uso engloba áreas fundamentais de pesquisa básica, física do estado sólido, pesquisa de novos medicamentos, biofísica, *displays*, materiais magnéticos, ligas, sensores, energia, dentre muitas outras. Sua aplicação não se dá apenas no âmbito acadêmico, mas também nas diversas cadeias de pesquisa e desenvolvimento industrial desde empresas farmacêuticas como GlaxoSmithKline até automotivas como Ford Motor Company [16].

A DFT padrão é muito precisa ao calcular geometrias, *bulk moduli*, energias totais, constantes elásticas, e inúmeras outras propriedades físicas dos materiais. Muitas ferramentas compu-

---

tacionais foram desenvolvidas com DFT em seus núcleos, adequadas para diferentes aplicações. Em laboratório, o que se faz em experimentos espectroscópicos é incidir elétrons ou fótons sobre materiais e medir sua resposta a estes agentes perturbadores. A configuração do sistema que permite que se meça a resposta é uma configuração de estado energético excitado. Portanto, calcular estados excitados é tão importante quanto calcular estados fundamentais, e quando se fala em experimentos de absorção ou fotoemissão, estados excitados representam a parte essencial na interpretação de fenômenos físicos, e o aspecto mais importante no desenvolvimento de materiais semicondutores para aplicações em dispositivos eletrônicos. Por exemplo, os cálculos de *bandgaps* em semicondutores dependem de propriedades de estados excitados, e conseqüentemente os alinhamentos das bandas de condução e de valência em uma junção semicondutora. Outro exemplo, no caso de materiais reais, é que nunca se pode estar livre de defeitos na rede cristalina, e estes produzem estados quânticos localizados em posições muitas vezes entre as bandas de condução e de valência, *i.e.* no meio do *bandgap* do semicondutor, fazendo parte de fenômenos ópticos e eletrônicos. Em alguns casos os defeitos são na verdade desejados em um material, de modo a melhorar seu funcionamento para determinada aplicação, sendo fundamental conhecer sua posição energética na estrutura de bandas.

É fato conhecido que a DFT, em suas aproximações mais usadas, *i.e.* de densidade local (LDA) e de gradiente generalizado (GGA) [17], falha ao descrever propriedades de estados excitados. A LDA, por exemplo, prediz erroneamente o estado fundamental do material como metálico ou semi-metálico, *e.g.* semicondutores de *bandgap* pequeno (InSb, InN, etc), ou mesmo erra o caráter da transição (direta por indireta, *e.g.* Ge). Não apenas o *bandgap*, mas a DFT subestima também barreiras de reações químicas, energias de dissociação de íons em moléculas e energias de excitação em transferências de cargas, e superestima energias de ligação em complexos com transferências de cargas e a resposta a um campo elétrico em moléculas e sólidos [18]. Particularmente, difundiu-se que o *bandgap* verdadeiro é considerado propriedade de estado excitado, não podendo ser descrito pela DFT [19]. Em um cálculo DFT, o *bandgap* (da DFT ou de Kohn-Sham), ou seja, a diferença entre os autovalores dos autoestados mais alto ocupado e mais baixo desocupado, é subestimado da ordem de 30% a 100% [20]. Em alguns casos de semicondutores de *bandgaps* pequenos, como o InN, os mesmos são preditos como negativos (semimetais) na aproximação LDA. A discrepância entre os cálculos de *bandgap* em DFT e seus valores experimentais tem sido atribuída à intrínseca falta de descontinuidade na derivada [17, 21–24] e à deslocalização eletrônica [25], além de um cancelamento de auto-interação incompleto no potencial de troca-correlação LDA [26].

Ao longo das décadas, muitos trabalhos foram publicados sobre métodos que melhoram os cálculos de *bandgaps* dentro do formalismo da DFT ou além dele, *e.g.* por aproximações GW [27, 28], DFT dependente do tempo [29], *exact-exchange* [30,31], funcionais híbridos [32,33], LDA+U [34], equação de Bethe-Salpeter (BSE) [35] etc. Porém, a maioria desses métodos envolve alto custo computacional e/ou a necessidade de parâmetros empíricos. Segundo a experiência do nosso grupo e colaboradores, ainda que os sofisticados métodos citados representem um avanço no cálculo de espectros de excitação (de uma partícula e ópticos), tais métodos são computacionalmente muito caros, sendo o limite de aplicação restrito a supercélulas de 20 a 30 átomos para o GW, 10 a 15 átomos para BSE, e 40 a 70 átomos para funcionais híbridos, mesmo nos melhores computadores disponíveis à época em que este trabalho foi escrito.

É vasta a literatura acerca dos diversos métodos inventados para resolver o problema do *bandgap*. Com o GW, considerado o estado-da-arte em cálculo *ab initio* de estrutura eletrônica, dificuldades são impostas sobre as tentativas de aplicações a sistemas dos mais simples, não apresentando uma metodologia universal aplicável à gama de semicondutores, para citar apenas os elementais e binários, que faça dele um método acessível em sua implementação e aplicação. Como exemplo, o GW depende de condições iniciais, e alguns resultados que ilustram exemplos de cálculos com métodos híbridos e GW sobre LDA ou híbridos, aplicados a AlN e GaN cúbicos, estão na Ref. [36]. Neste trabalho, os autores mostram a incapacidade de tais técnicas de descreverem igualmente bem ambos materiais, quando funcionais híbridos beneficiam-se de um cancelamento de erros (entre os comportamentos côncavo da energia dos funcionais LDA, por exemplo, e do comportamento convexo da energia de aproximações de Hartree-Fock com relação ao número de partículas) levando a bons resultados para materiais de *bandgap* médio (*e.g.* GaN), mas não representam uma solução generalizada, por exemplo, para isolantes (*e.g.* AlN) [18, 36].

No contexto de excitações eletrônicas, o funcional de troca-correlação em DFT precisa ser corrigido. Alguns trabalhos tentam corrigi-lo particularmente na energia de correlação, tratando o termo de auto-energia que se mostra responsável por erros na estrutura eletrônica dos materiais. Dentre as muitas definições da auto-energia, nós usamos a correção que inclui matematicamente a sua definição eletrostática [2]. Em termos gerais, a auto-energia levada em consideração é equivalente à idéia abstrata de meia carga eletrônica, *i.e.*, como se espúrio meio elétron fosse retirado de um determinado subnível atômico para produzir o deslocamento correto nas bandas eletrônicas. Esta é uma idéia quântica, possível matematicamente, ainda que na realidade não seja possível extrair meio elétron de um sistema. Tal abordagem mostrou-se

---

factível para átomos, quando os níveis de energia são localizados, não formando bandas de energia, e portanto uma excitação eletrônica será, também, localizada. No caso de sólidos extensos os níveis de energia, ora localizados atômicamente, agora formam bandas que precisam ser excitadas como um todo, o que foi possível com a técnica batizada de LDA-1/2 com a premissa de que uma excitação em um sólido é também localizada. Com esta abordagem, tornou-se possível descrever energias de excitações eletrônicas em sólidos, e portanto *bandgaps* em semicondutores e isolantes, ligas, níveis de impurezas, nanoestruturas como fios quânticos, filmes finos, ligas desordenadas, e o difícil problema do alinhamento de bandas ou *band offset* [2, 37–39], no qual este trabalho está centrado. Além disso, a técnica LDA-1/2 possui a grande vantagem do custo computacional reduzido, herdado da DFT/LDA comum. Também, os cálculos são totalmente *ab initio*, sem parâmetros ajustáveis, de modo que o pesquisador precisa entender apenas as geometrias e escolher os elementos químicos da tabela periódica com os quais gostaria de formar as combinações para trabalhar em seus modelos atomísticos. Terminamos, portanto, com um método robusto, bem-sucedido no cálculo de mais de 40 semicondutores e isolantes, capaz de calcular desde potenciais de ionização com grande precisão a propriedades de excitação de sistemas compostos de centenas (até milhares) de átomos.

Em suma, tentaremos mostrar a funcionalidade de um novo método de cálculos de *bandgap* e *band offsets* em DFT com diversas vantagens como (i) simplicidade de implementação; (ii) baixo custo computacional (tempo e memória); (iii) precisão compatível, segundo a literatura, somente com GW, com a ressalva que o GW não possui uma metodologia universal que resulta em sucesso para ampla gama de materiais, nem mesmo o GW autoconsistente; (iv) é livre de parâmetros, o que significa que independe das condições de início do cálculo, ao contrário do GW. Para isso, escolhemos sistemas dos mais importantes para a eletrônica e optoeletrônica, a começar por semicondutores como GaN, AlN, AlAs, GaAs, SiO<sub>2</sub>, CdSe, CdTe. No contexto da indústria de microeletrônica, o *International Roadmap for Research in Semiconductors* (ITRS, Ref. [40]) de 2009 clama por desenvolvimentos em metodologias para melhor descrever estados excitados em DFT e previsões importantes para a microeletrônica como os *band offsets*. O LDA-1/2 nos proporciona a possibilidade de calcular estruturas eletrônicas de interfaces com a vantagem de poder ser aplicado em sistemas maiores e mais complexos. Começamos pela interface Si/SiO<sub>2</sub>, sem dúvida a mais importante da microeletrônica desde a invenção do transistor, em que o silício está em contato com o óxido amorfo e isolante. Dadas as vantagens do óxido de silício em termos de comportamento monótono para diferentes estruturas cristalinas, assemelhando-se ao comportamento amorfo, foi possível modelar duas interfaces de

óxido cristalino com o silício e comparar os resultados com experimentos e até mesmo com tentativas de outros métodos teóricos. Também não menos importante atualmente é a interface AlAs/AlGaAs, que possibilitou o estudo dos gases de elétrons em duas dimensões que, confinados na interface AlAs/AlGaAs, levaram à descoberta do efeito Hall quântico inteiro e fracionário [41]. Para aproveitar o amplo conhecimento dos semicondutores AlAs e GaAs, seu casamento de constantes de rede e ainda a vasta caracterização experimental da interface AlAs/GaAs principalmente dos anos 1980 e 1990, modelamos a interface cúbica destes materiais com grande vantagem sobre outros métodos teóricos, já que pudemos garantir convergência com o tamanho da célula unitária, minimizando assim os efeitos de confinamento quântico. Como sequência do trabalho, foi possível testar o comportamento do LDA-1/2 em modelos simplificados de interfaces da liga  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  em função da composição. Na sequência, modelamos a não menos importante, e mais atual, interface AlN/GaN entre dois semicondutores de *bandgap* mais largo, muito relevantes para optoeletrônica de altas frequências no visível e LASERs, mas também muito promissores para aplicações em eletrônicas de spin devido à possibilidades de dopagem com elementos magnéticos. Tal trabalho foi possível de ser comparado com resultados muito recentes desta mesma interface cúbica, fabricada com altíssima precisão em MBE, ainda que seu estado fundamental seja na fase hexagonal [36]. O LDA-1/2 já possui excelente desempenho nos materiais binários constituintes, e os alinhamentos de bandas da interface AlN/GaN mostraram-se surpreendentemente precisos.

No campo de energias alternativas, também muito atual e promissor, modelamos a interface fotovoltaica CdSe/CdTe, com a presença de semicondutores II-VI, e agora considerando explicitamente as interações de *spin*-órbita. Tais semicondutores possuem um descasamento de constantes de rede no plano em torno de 6%, o que tem impacto nos alinhamentos de bandas. Ainda, foi interessante estudar uma interface entre semicondutores descasados, com ânions diferentes e com um tipo de alinhamento diferente dos anteriormente estudados, que é próprio para o funcionamento de dispositivos de captação de energia solar em circuito eletrônico.

Tendo experiência com a redução da dimensionalidade em filmes finos, partimos para estudos em nanoestruturas de fios quânticos. Nosso material escolhido foi o ZnO, importante e teoricamente controverso semicondutor, que foi demonstrado crescer em estruturas de fios quânticos de seção triangular e bem controlada. Acreditamos que somente o LDA-1/2 poderia tornar possível o estudo de estruturas tão complexas e física tão pouco usual com a mecânica quântica, e ainda assim ser potencialmente útil para os experimentos atuais e com previsões confiáveis de *bandgap* de fios quânticos para experimentos futuros, mesmo via extrapolação. Sa-

---

bemos que o estudo é ainda parte rudimentar no universo de possibilidades, mas os resultados preliminares são animadores.

Por fim, mencionamos o estudo do  $\text{TiO}_2$  como semicondutor especialmente importante para uma nova vertente científica de pesquisa em produção de hidrogênio, ou separação da molécula de água. Dada sua conhecida atuação como fotocatalisador, o  $\text{TiO}_2$  tem sido fruto de pesquisas teóricas e experimentais como material mais promissor para uso comercial em usinas de produção de hidrogênio. No entanto, seu *bandgap* relativamente largo impede que sua eficiência seja tal que o seu uso comercial torne-se viável. Para melhorar sua eficiência, faz-se necessário ajustar seu *bandgap* para um valor mais próximo do visível, próximo do máximo de emissão solar. De todas as tentativas, a dopagem com nitrogênio é a mais promissora, e foi o que tentamos, usando como guia os estudos experimentais deste material. Pudemos aplicar o LDA-1/2 para analisar posições de níveis de defeitos no *bandgap* e, devido à boa comparação com experimentos, foi possível iniciar a caracterização de um novo material fotocatalítico, o  $\text{Ti}_{1-\delta}\text{O}_4\text{N}$ , até então não sintetizado, que chamaremos TiON. O *bandgap* do TiON de nossos modelos resultou em excelente acordo com o experimento. Isto seria impossível sem o LDA-1/2, já que nossas células unitárias com os defeitos de nitrogênio e titânio chegam a centenas de átomos. Abreviações da língua inglesa foram mantidas para preservar os termos tradicionalmente utilizados na literatura científica, e listadas como acrônimos. Todos os nossos resultados foram ou estão sendo publicados em periódicos arbitrados de circulação internacional, e foram apresentados em conferências nacionais e internacionais.

# Capítulo 2

## Métodos

### 2.1 Teoria do LDA-1/2

#### 2.1.1 Introdução: teoria do funcional de densidade

Vem da filosofia pré-socrática com Empédocles (de Acragas, Sicília, 492-432 a.C.) a idéia dos quatro elementos, terra, água, fogo e ar, como raízes da criação de todas as coisas existentes, incluindo as coisas vivas, apenas em combinações de diferentes proporções dos elementos fundamentais. Cada elemento, no entanto, mantinha suas características, por serem eternos e imutáveis. Pode-se dizer que os primeiros princípios eram os quatro elementos, e podia-se compor qualquer outra substância a partir dos primeiros princípios, ou *ab initio*.

Mais de dois mil e duzentos anos após a morte de Empédocles, Charles Coulomb publicou (1783) sua descoberta da lei do inverso do quadrado, que descreve interações eletrostáticas entre partículas com cargas elétricas. Mais de um século depois, J. J. Thompson (1897) descobriu os elétrons, e em 1909 Robert Millikan e Harvey Fletcher sua carga elementar. Em 1911, E. Rutherford publica sua teoria acerca das cargas positivas nos núcleos atômicos, criando o modelo planetário do átomo. Mais algumas décadas passaram-se no desenvolvimento da mecânica quântica.

Em 1926, E. Schroedinger apresentou sua formulação ondulatória da mecânica quântica e, dois anos depois, P. Dirac escreveu em seu artigo sobre mecânica quântica de sistemas de muitos elétrons que

*”A teoria geral da mecânica quântica está agora quase completa. As leis físicas subjacentes necessárias para a teoria matemática de uma grande parte da física e de toda a química estão, agora, completamente conhecidas”.*

Facilitando o cálculo atomístico de materiais e ajudando a transpor a barreira exponencial de Kohn para cálculos *ab initio* com teoria quântica [42], a teoria do funcional de densidade (DFT) ganhou muito prestígio com o rápido desenvolvimento dos computadores a partir da década de 60, sendo W. Kohn co-ganhador do prêmio Nobel de Química em 1998 por sua co-autoria na DFT. Talvez, com a DFT, tenhamos fechado o ciclo iniciado pela filosofia de Empédocles, há mais de 2440 anos, no sonho de desenhar, estudar, projetar, desenvolver materiais *ab initio*.

Faremos aqui uma breve introdução da DFT. Existem inúmeras referências introdutórias sobre o assunto que o leitor é convidado a buscar, *e.g.* o trabalho original de Hohenberg-Kohn-Sham [12, 13], a aula magna de Walter Kohn por ocasião do prêmio Nobel [42], o excelente compêndio de aulas em [17]. Muitas são as aplicações da DFT, que podem ser encontradas em livros didáticos juntamente com boas noções da teoria [43–46]. A teoria do funcional de densidade é uma abordagem para a estrutura eletrônica de átomos e moléculas, que despertou um enorme interesse dos físicos e químicos com o desenvolvimento vertiginoso da capacidade computacional a partir dos anos '80. A teoria do funcional da densidade, DFT como é conhecida, está baseada em uma teoria apresentada por Hohenberg e Kohn em 1964 [12], que nos diz que a energia do estado fundamental de um sistema é um funcional da densidade de cargas. A formulação de Hohenberg-Kohn da DFT está baseada no teorema: "a densidade do estado fundamental de um sistema interagente de elétrons ligado a um potencial externo  $v(r)$  determina este potencial, e ele é único". A demonstração é simples, e é encontrada, por exemplo, na Ref. [42]. Um segundo teorema diz que "a energia do estado fundamental do mesmo sistema é mínima para a densidade eletrônica exata." O funcional da energia é escrito como a soma dos termos de interação dos elétrons com um potencial externo  $V_{ext}$  e da soma das interações entre os elétrons e da energia cinética dos mesmos  $F[\rho(r)]$ :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int V_{ext}(r) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.1)$$

O valor mínimo da energia corresponde à densidade de cargas exata do estado fundamental. Isto permite que a solução seja encontrada variacionalmente, *i.e.* a melhor solução corresponde ao estado fundamental em energia do sistema. O princípio variacional do sistema possui como vínculo o número total de elétrons,

$$N = \int \rho(\vec{r}) d\mathbf{r} \quad (2.2)$$

que, por sua vez, entra na grande função de Lagrange com o auxílio de um multiplicador  $\lambda$ ,

$$\delta \left\{ E[\rho(\mathbf{r})] + \lambda \left[ N - \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right] \right\} = 0 \quad (2.3)$$

Sob a condição de um potencial externo constante (núcleos fixos), escrevemos

$$\frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = 0 \quad (2.4)$$

A densidade de carga num ponto  $\mathbf{r}$  pode ser escrita, segundo a interpretação de Max Born da função de onda como a soma dos quadrados dos orbitais de um elétron no ponto  $\mathbf{r}$  para todos os orbitais ocupados:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_{oc}} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.5)$$

O grande problema é que a forma analítica de  $F[\rho]$  é desconhecida. Mais tarde, Kohn e Sham sugeriram um método pra resolver o teorema de HK para sistemas de elétrons interagentes [13], escrevendo a energia como a soma dos termos:

$$E[\rho] = E_K[\rho] + E_{eN}[\rho] + E_{ee}[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.6)$$

onde  $E_K[\rho]$  é a energia cinética,  $E_{eN}[\rho]$  é o termo de energia de interação elétron-núcleo,  $E_{ee}[\rho]$  é a energia de Coulomb de interação elétron-elétron,  $E_{xc}[\rho]$ <sup>1</sup> contém as energias de troca e correlação. Agora  $F[\rho(\mathbf{r})]$  é definida como a soma de três termos. É importante salientar que o termo  $E_K[\rho(\mathbf{r})]$  corresponde à energia do sistema de elétrons *não*-interagentes com a mesma densidade  $\rho$  do sistema real (em Hartrees),

$$E_K[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^N \int \psi_i^* \left( -\frac{\nabla^2}{2} \right) \psi_i d\mathbf{r}, \quad (2.7)$$

sendo que o erro em energia deste termo é transferido para o funcional de troca-correlação. A *DFT* é apresentada como uma teoria formal e exata, tendo como motivação argumentos físicos, mas que exige, para sua aplicação, aproximações para o termo  $E_{xc}[\rho]$ .

Como consequência do fato de que as propriedades do estado fundamental de um sistema são determinadas pela densidade de cargas, se esta estiver incorreta a energia encontrada estará incorreta. Para realizarmos um cálculo com a *DFT* precisamos escrever todos os termos da

<sup>1</sup>Comumente encontrada na literatura como *exchange-correlation*

Equação 2.6 em termos da densidade, para finalmente minimizarmos a energia com relação à mesma e respeitando os vínculos do sistema.

$$E_K = \sum_i \int \psi_i^* \left( -\frac{\nabla^2}{2} \right) \psi_i d\mathbf{r} \quad (2.8)$$

$$E_{eN} = \int V_{nuclear} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.9)$$

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (2.10)$$

com  $V_{nuclear} = V_{ext}$ . O termo  $E_{ee}[\rho]$  é também conhecido como o funcional de energia eletrostática de Hartree, e não leva em conta que os movimentos dos elétrons são correlacionados. Podemos escrever o funcional da energia total do sistema, segundo Kohn e Sham, como

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \left( -\frac{\nabla^2}{2} \right) \psi_i d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \int V_{nuclear} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.11)$$

onde  $E_{xc}$  contém as energias de troca e correlação, e também a diferença entre as energias cinética real e  $E_K[\rho(\mathbf{r})]$ .

A energia  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  é conhecida através de aproximações. A mais comumente utilizada é a aproximação da densidade local (LDA), baseada no modelo do gás de elétrons uniforme. O termo de troca-correlação  $E_{xc}[\rho]$  pode ser determinado assumindo que a densidade de carga varia de maneira suave ao longo da molécula, de forma que em uma região específica da mesma pode ser assumida como uma região que se comporta como um gás de elétrons uniforme. Podemos obter a energia de troca-correlação total do sistema integrando a energia de troca-correlação de uma partícula em um gás de elétrons uniforme ( $\varepsilon_{xc}$ ) em todo o espaço:

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \cong \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.12)$$

Em cálculo de funcional de densidade, a energia é minimizada com relação à densidade. Esta é representada como derivada de orbitais ortonormais, como proposto por Kohn e Sham [6]. O uso dos orbitais de Kohn-Sham permite que a energia seja minimizada na resolução de um conjunto de equações de um elétron, mas com a correlação eletrônica inclusa. As equações de Kohn-Sham (KS) são:

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2} + V_{nuclear}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.13)$$

O potencial de troca-correlação,  $V_{xc}(\mathbf{r})$  é a derivada do funcional da energia de troca-correlação com relação à densidade:

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.14)$$

$V_{xc}(\mathbf{r})$  pode ser obtido das expressões analíticas apropriadas para a aproximação de densidade local *LDA*.

### 2.1.2 Aproximações para $E_{xc}$

A *DFT* é uma teoria exata. No entanto, na prática toda a sua dificuldade está no termo de troca-correlação, que só pode ser determinado por aproximações. Em nosso trabalho utilizamos a *LDA* [13] na maioria das simulações, e a expansão generalizada em termos de gradientes (Generalized Gradient Approximation), ou *GGA*, nas versões propostas por Perdew e Wang [47] e Perdew, Burke e Ernzerhof [48], em alguns dos nossos sistemas.

A *LDA* é, ainda, a aproximação mais usada para  $E_{xc}$ . Considerando um sistema sólido com densidade de elétrons  $\rho(\mathbf{r})$ . A  $E_{xc}$  de tal sistema é assumida como sendo igual à energia de troca-correlação de um gás de elétrons homogêneo com a mesma densidade, e  $\rho(\mathbf{r})$  é suposta variar suavemente em torno do ponto  $\mathbf{r}$ ,

$$E_{xc}^{LDA} \equiv \int e_{xc}(\rho(r)) \rho(r) dr \quad (2.15)$$

e

$$\frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\partial[\rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})}, \quad (2.16)$$

onde  $e_{xc}(\rho)$  é a energia de troca-correlação (por partícula) de um gás de elétrons uniforme de densidade  $\rho$  [13].

Na *LDA* assume-se que em cada ponto do espaço  $\mathbf{r}$  do gás de elétrons não-homogêneo (sistema real) onde a densidade é  $\rho(\mathbf{r})$ , o funcional  $V_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  e também  $\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$  assumem os mesmos valores que no gás de elétrons homogêneo.

Muitas parametrizações existem para a energia de troca-correlação para o gás de elétrons homogêneo [13, 26, 49–51]. Tais parametrizações usam fórmulas que interpolam valores exatos

de energias de troca-correlação para altas densidades e valores calculados para densidades intermediárias e baixas. Ceperley e Alder [52] calcularam a energia de troca-correlação por elétron do gás de elétrons uniforme para várias densidades através de métodos como o Monte Carlo quântico, obedecendo limites conhecidos de baixa e alta densidades eletrônicas. É possível então obter uma forma analítica útil para aplicações numéricas. Ainda que existam funções analíticas de  $\epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  que combinam as energias de troca e correlação, como fizeram Gunnarsson e Lundqvist [53], é comum encontrarmos as contribuições de troca e correlação expressadas separadamente. Considerando a parametrização de Perdew e Zunger [26], escrevemos a energia de troca, em unidades atômicas  $e^2/2a_0 = 1/2$  Hartree [46], como

$$\epsilon_x = \frac{-0,4582}{\frac{r_s}{a_0}} \quad (2.17)$$

e as energias de correlação como

$$\epsilon_c = \begin{cases} \frac{0,1423}{\left(1+1,9529\sqrt{\frac{r_s}{a_0}}+0,3334\frac{r_s}{a_0}\right)} & , \text{ para } r_s \geq 1 \\ -0,0480 + 0,0311\ln\left(\frac{r_s}{a_0}\right) - 0,0116\left(\frac{r_s}{a_0}\right) + 0,0020r_s\ln\left(\frac{r_s}{a_0}\right) & , \text{ para } r_s < 1. \end{cases} \quad (2.18)$$

onde  $r_s$  é o raio da esfera de Wigner contendo o elétron, e escrito como  $4\pi/3r_s^3 = \rho^{-1}$ . Foi verificado que a LDA é bastante precisa para os parâmetros de rede. A LSDA é a extensão da LDA para cálculos quando a densidade de elétrons de *spin up* difere da densidade de *spin down*. Para casos em que a densidade eletrônica varia fortemente em torno do ponto  $\mathbf{r}$  a energia de troca-correlação calculada através da densidade do gás de elétrons uniforme é imprecisa. Faz-se necessário melhorar a aproximação, e uma tentativa muito utilizada é escrever matematicamente o funcional de troca-correlação em termos da densidade e de seu gradiente. A expansão generalizada em termos de gradientes é expressa da seguinte maneira:

$$E_{xc}^{GGA} = \int f\left(\rho_\uparrow(\mathbf{r}), \rho_\downarrow(\mathbf{r}), \vec{\nabla}\rho_\uparrow(\mathbf{r}), \vec{\nabla}\rho_\downarrow(\mathbf{r})\right) \quad (2.19)$$

onde é mostrada a separação explícita da densidade para os dois tipos de *spin* (para cima - *up* e para baixo - *down*). Dentre as muitas aproximações para o funcional  $E_{xc}^{GGA}$  (e.g. Perdew-Becke, Perdew, Perdew-Burke-Erzenhof, Lee-Yang-Parr-Becke, Perdew-Wang), mencionamos especialmente o utilizado em nossos cálculos, o de Perdew e Wang [47]. Uma excelente revisão das *GGA* é dada na Referência [54].

### 2.1.3 Teoria do Funcional de Densidade com spin

Na *DFT* com spin tanto a densidade de elétrons quanto de spin são quantidades fundamentais, com a densidade de spin sendo a diferença entre a densidade de *spin up* e *spin down*:

$$\sigma(\mathbf{r}) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}) \quad (2.20)$$

A magnetização por volume do sistema pode ser escrita como

$$m(\mathbf{r}) = \mu_B(\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})) \quad (2.21)$$

A densidade total de elétrons é simplesmente a soma das densidades para os dois tipos de elétrons. O funcional de troca-correlação é diferente para os dois casos, levando a um conjunto de equações de *KS* com polarização de *spin*:

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2} + V_{nuclear}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{xc}(\mathbf{r}, \sigma) \right] \psi_i^{\sigma}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^{\sigma} \psi_i^{\sigma}(\mathbf{r}) \quad (2.22)$$

Isto leva a dois conjuntos de funções de onda, um para cada *spin*. Na resolução das equações de Kohn-Sham no sistema periódico, utilizamos o método dos pseudopotenciais, descrito nas Refs. [55–57]. De fato, as propriedades da maioria dos materiais são determinadas por elétrons de valência, e uma maneira eficiente de reduzir o número de elétrons envolvidos é eliminar os elétrons de caroço do problema com o uso de pseudopotenciais. Ainda assim, os pseudopotenciais são construídos *ab initio*, usando apenas informações dos átomos, sem parâmetros empíricos.

### 2.1.4 Códigos utilizados

- – VASP (*Vienna Ab-initio Simulation Package - Projector Augmented-Wave*) [58, 59]: VASP é um código de ondas planas *all-electron* no âmbito do método *PAW projector-augmented wave* para descrever as interações elétrons-núcleos, e que utiliza-se de técnicas numéricas para a diagonalização da hamiltoniana de DFT. Tais recursos permitem que cálculos de energias totais e otimizações estruturais possam ser aplicadas a sistemas de centenas (até milhares) de átomos; G. Kresse e D. Joubert [60] implementaram o *PAW* no *VASP*, que utiliza também os pseudopotenciais *ultra-soft* [57]. Os resultados detalhados na Ref. [60] mostram que os métodos se equivalem na maioria dos casos.

- SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) [61]: método computacional autoconsistente baseado em DFT, que usa pseudopotenciais de norma conservada e bases de combinações lineares numéricas de orbitais atômicos que incluem orbitais de múltiplos *zetas* e polarização. A troca-correlação é tratada com LDA ou GGA. Subterfúgios numéricos são utilizados de modo a tornar o número de certas operações matemáticas e o uso de memória crescentes linearmente com o tamanho do sistema.
- Funcionais de Troca-Correlação:
  - GGA, de Perdew e Wang [47], no VASP;
  - GGA, de Perdew-Burke-Ernzerhof [48], no Siesta;
  - LDA, com energia de correlação do gás de elétrons livres calculada por Ceperley-Alder [52] e parametrização de Perdew-Zunger [26].
- Para os cálculos das integrais no espaço- $k$ , utilizamos o método de *Monkhorst e Pack* [62].

### 2.1.5 O teorema de Janak

Como vimos na Sec. 2.1.2, a *DFT* é uma teoria exata e as aproximações estão no termo de troca-correlação. A *LDA* (*Local Density Approximation*) é, ainda, a aproximação mais usada para  $E_{xc}$ . Esta deve conter a diferença entre a energia cinética exata e a energia cinética para o sistema não interagente, e a contribuição não clássica das interações elétron-elétron, da qual a energia de troca faz parte. A formulação do LDA-1/2 supõe, *a priori*, a LDA como aproximação, sendo possível e muito útil o estudo dos efeitos do formalismo do LDA-1/2 de maneira análoga com o GGA no GGA-1/2 [63]. A LDA subestima a energia de troca por algo em torno de 10% em média, mas superestima a energia de correlação por algumas vezes o valor real. Assim, ainda que propriedades como comprimentos de ligações metálicas, iônicas e covalentes sejam bem previstos pela LDA, propriedades de estado excitado, como o *bandgap* ( $E_g$ ), são muito subestimadas. O parâmetro  $E_g$  de um semiconductor é uma das suas propriedades mais importantes, e a mais importante na engenharia de dispositivos. Predizer corretamente o *bandgap* tem sido assunto para estudos extensos ao longo de décadas, e métodos de sucesso em tal desafio são tão custosos computacionalmente que limitam muito o tamanho dos sistemas. Apresentaremos nesta seção o desenvolvimento teórico básico do LDA-1/2, que baseia-se no teorema de Janak [64] e no estado de transição de Slater [65]. Vamos deduzir o teorema de

Janak, que relaciona o autovalor de um determinado estado eletrônico em um sistema com a derivada parcial da energia total do sistema com relação à ocupação daquele estado. Faremos o desenvolvimento em unidades de Rydberg, como no texto original. O funcional de energia total  $E[\rho(\mathbf{r})]$  em DFT é dado por:

$$E = T + U[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (2.23)$$

com  $T \rightarrow$  energia cinética de um sistema de elétrons não-interagentes, de densidade  $\rho$   
 $U$  é a energia potencial clássica, de Coulomb  
 $E_{xc}$  é o funcional de troca-correlação (que contém o erro na energia cinética, como mencionado).

Escrevendo generalizadamente a densidade como

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i f_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.24)$$

com a energia cinética escrita como a soma das energias cinéticas partícula a partícula,

$$T \equiv \sum_i f_i t_i, \quad (2.25)$$

e  $t_i$  dados por

$$t_i = \int \psi_i^* (-\nabla^2) \psi_i d\mathbf{r}, \quad (2.26)$$

calculamos as derivadas parciais do funcional  $E[\rho(\mathbf{r})]$  com relação às ocupações  $f_i$ :

$$\frac{\partial E}{\partial f_i} = \frac{\partial T}{\partial f_i} + \frac{\partial U[\rho]}{\partial f_i} + \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial f_i}, \quad (2.27)$$

quando calculamos os termos da Eq. 2.27 separadamente, a seguir:

$$\frac{\partial T}{\partial f_i} = t_i + \sum_j f_j \frac{\partial t_j}{\partial f_i}; \quad (2.28)$$

Lembrando que  $U[\rho]$  é um funcional, e que  $\delta U[\rho(\mathbf{r})] = \int \frac{\delta U}{\delta \rho(\mathbf{r})} \delta \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ , então:

$$\begin{aligned}
\frac{\delta U[\rho]}{\delta f_i} &= \frac{\delta U}{\delta \rho} \frac{\delta \rho}{\delta f_i} \\
&= \int \frac{\delta U[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r} \left[ |\psi_i(\mathbf{r})|^2 + \sum_j f_j \frac{\partial |\psi_j|^2}{\partial f_i} \right] \\
&= \int V_H \left[ |\psi_i(\mathbf{r})|^2 + \sum_j f_j \frac{\partial |\psi_j|^2}{\partial f_i} \right]
\end{aligned} \tag{2.29}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta f_i} &= \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \frac{\partial \rho}{\partial f_i} \\
&= \int \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \left[ |\psi_i|^2 + \sum_j f_j \frac{\partial |\psi_j|^2}{\partial f_i} \right] d\mathbf{r}
\end{aligned} \tag{2.30}$$

Assim,

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta f_i} = t_i + \sum_j f_j \frac{\partial t_j}{\partial f_i} + \int (V_H + v_{xc}) \left[ |\psi_i|^2 + \sum_j f_j \frac{\partial |\psi_j|^2}{\partial f_i} \right]. \tag{2.31}$$

Mas, de  $[-\nabla^2 + V_H + v_{xc}]\psi_i = \epsilon_i \psi_i$  e  $t_i = \int \psi_i^*(-\nabla^2)\psi_i d\mathbf{r} = \epsilon_i - \int \psi_i^*(V_H + v_{xc})\psi_i d\mathbf{r}$  tiramos que:

$$\begin{aligned}
\frac{\delta E}{\delta f_i} &= \epsilon_i - \int (V_H + v_{xc})|\psi_i|^2 d\mathbf{r} + \sum_j f_j \frac{\partial t_j}{\partial f_i} + \int (V_H + v_{xc}) \left[ |\psi_i|^2 + \sum_j f_j \frac{\partial |\psi_j|^2}{\partial f_i} \right] d\mathbf{r} \\
&= \epsilon_i + \sum_j f_j \frac{\partial t_j}{\partial f_i} + \int (V_H + v_{xc}) \sum_j f_j \frac{\partial |\psi_j|^2}{\partial f_i} d\mathbf{r} \\
&= \epsilon_i + \sum_j f_j \left[ \frac{\partial t_j}{\partial f_i} + \int (V_H + v_{xc}) \frac{\partial |\psi_j|^2}{\partial f_i} d\mathbf{r} \right].
\end{aligned} \tag{2.32}$$

Calculando a derivada da Eq. 2.26 para um particular  $t_j$ ,  $\frac{\partial t_j}{\partial f_i} = \int \frac{\partial \psi_j^*}{\partial f_i} (-\nabla^2)\psi_j d\mathbf{r} + cc$ , onde  $cc$  é a parte complexa conjugada. Portanto,

$$\begin{aligned}
\frac{\delta E}{\delta f_i} &= \epsilon_i + \sum_j f_j \left[ \int \frac{\partial \psi_j^*}{\partial f_i} \epsilon_j \psi_j d\mathbf{r} + cc \right] \\
&= \epsilon_i + \underbrace{\sum_j f_j \epsilon_j \frac{\partial}{\partial f_i} \int |\psi_j|^2 d\mathbf{r}}_{=0 \text{ } (\psi_j \text{ normalizadas})} \tag{2.33} \\
&\therefore \boxed{\frac{\delta E}{\delta f_i} = \epsilon_i} \text{ Teorema de Janak.}
\end{aligned}$$

### 2.1.6 Energias de Ionização em Átomos

Considerando um sistema neutro, atômico-molecular ou cristalino, e supondo que o sistema não relaxe eletronicamente quando ionizado, podemos escrever, devido a Koopmans [66],

$$\epsilon_k \approx E - E_k, \quad (2.34)$$

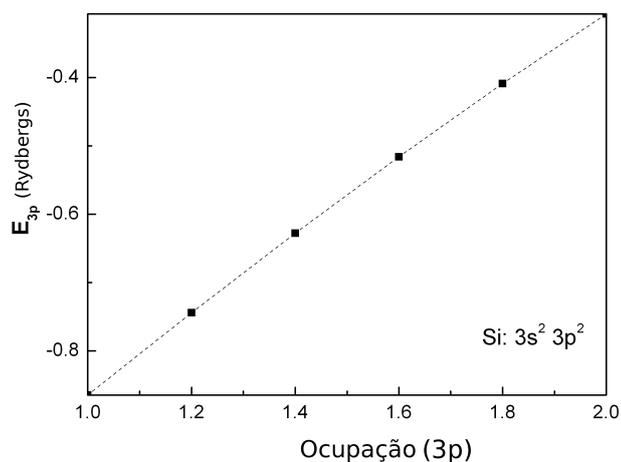
onde  $\epsilon_k$  pode ser interpretada como a energia de ligação (aproximada, desconsiderando a energia de relaxação) do elétron  $k$  ao átomo, no estado  $\psi_k$  com  $E$  a energia total e  $E_k$  a energia total do íon do qual é retirado o elétron  $k$ . Equivalentemente, podemos escrever, para um sistema com infinitos elétrons,

$$\epsilon_k = \frac{\partial E}{\partial f_k}, \quad (2.35)$$

onde  $f_k$  é a ocupação do estado  $\psi_k$ . Para um sistema finito, a Equação 2.35 ainda é exata se considerarmos ocupações fracionárias [64, 67], e pode-se escrever

$$E(f_k) - E(f_k - 1) = \int_{f_k-1}^{f_k} \epsilon_k(n) dn. \quad (2.36)$$

Foi verificado o comportamento linear do autovalor de um determinado estado eletrônico em função de sua ocupação [67], como mostra a Fig. 2.1.



**Figura 2.1:** Comportamento dos autovalores do nível 3p do átomo de Silício em função da ocupação. Cálculos realizados usando o programa ATOM [1].

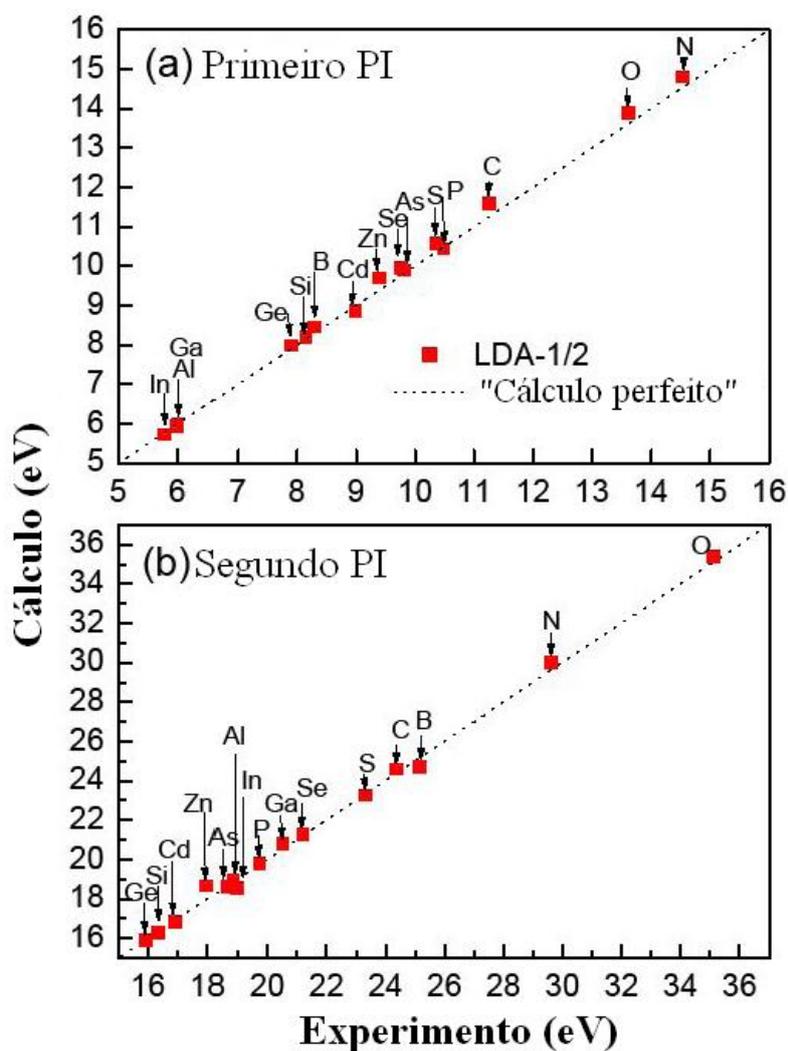
Aplicando o teorema do valor médio, com  $E(n)$  função linear para  $f_k > n > f_k - 1$ , chega-se a

$$E(f_k) - E(f_k - 1) = \epsilon_k(f_k - 1/2), \quad (2.37)$$

que é o valor de  $E(n)$  a meia-ocupação. Considerando a variação  $-1 \leq f_k \leq 0$ , onde  $f_k - 1$  significa ionização retirando um elétron, podemos escrever

$$E(0) - E(-1) = \epsilon_k(-1/2), \quad (2.38)$$

que é a energia de ionização, e  $\epsilon_k(-1/2)$  é o autovalor do estado com meia ocupação. Utilizando o estado de transição de Slater e a linearidade dos autovalores com a ocupação, é possível obter energias de ionização para vários átomos como mostrado na Fig. 2.2.



**Figura 2.2:** Energias (ou potenciais) de ionização (PI) de diferentes espécies atômicas, calculadas com ocupações fracionárias no método LDA-1/2 [2].

A partir de uma segunda derivação da energia em relação à ocupação,  $\partial^2 E / \partial f_k^2$ , obtemos, com a ajuda do teorema de Hellman-Feynman [68–71],

$$\frac{\partial \epsilon_k}{\partial f_k} = \int \psi_\alpha^* \frac{\partial(T + V_H + v_{xc})}{\partial f_k} \psi_\alpha d\mathbf{r}, \quad (2.39)$$

onde  $T$  é a energia cinética,  $V_H$  é o potencial clássico Coulombiano e  $v_{xc}$  é o potencial de troca-correlação, sendo  $V_H(\mathbf{r}) \equiv \delta U / \delta \rho(\mathbf{r})$  e  $v_{xc} \equiv \delta E_{xc} / \delta \rho(\mathbf{r})$  (em Rydbergs). Como  $\partial T / \partial f_k = 0$ , escrevemos  $V_{KS}$  como

$$V_{KS}(\mathbf{r}) = 2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.40)$$

ou, considerando-se as ocupações,  $\rho = \sum_\beta f_\beta \rho_\beta$ ,

$$V_{KS}(\mathbf{r}) = 2 \int \frac{\sum_\beta (f_\beta \rho_\beta)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (2.41)$$

com  $\rho_\beta = \psi_\beta^* \psi_\beta$ . Calculando a derivada parcial  $\partial V_{KS} / \partial f_k$ , obtemos

$$\frac{\partial V_{KS}}{\partial f_k} = 2 \int \frac{\rho_k}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} + 2 \int \frac{\sum_\beta f_\beta \frac{\partial \rho_\beta}{\partial f_k}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\partial}{\partial f_k} \left( \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right). \quad (2.42)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial V_{KS}}{\partial f_k} &= 2 \int \frac{\rho_k}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + 2 \int \frac{\sum_\beta f_\beta \frac{\partial \rho_\beta}{\partial f_k}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \\ &+ \int \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(\mathbf{r}') \delta \rho(\mathbf{r})} \left( \rho_k(\mathbf{r}') + \sum_\beta f_\beta \frac{\partial \rho_\beta(\mathbf{r}')}{\partial f_k} \right) d\mathbf{r}'. \end{aligned} \quad (2.43)$$

Porém, do teorema de Hellmann-Feynman (Eq. 2.39),

$$\begin{aligned} \frac{\partial \epsilon_k}{\partial f_k} &= (2) \iint \frac{\rho_k(\mathbf{r}') \rho_k(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r} + (2) \iint \frac{\sum_\beta f_\beta \rho_k(\mathbf{r}) \frac{\partial \rho_\beta(\mathbf{r}')}{\partial f_k}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ &+ \iint \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(\mathbf{r}') \delta \rho(\mathbf{r})} \rho_k(\mathbf{r}) \left( \rho_k(\mathbf{r}') + \sum_\beta f_\beta \frac{\partial \rho_\beta(\mathbf{r}')}{\partial f_k} \right) d\mathbf{r}' d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (2.44)$$

$$\frac{\partial \epsilon_k}{\partial f_k} = 2S_k, \quad (2.45)$$

onde a "autoenergia" é definida a partir do primeiro termo à direita em  $S_k$ , que escrevemos

$$\begin{aligned} S_k &= \iint d^3r d^3r' \frac{\rho_k(\mathbf{r}) \rho_k(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' \rho_k(\mathbf{r}) \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}')} \rho_k(\mathbf{r}') \\ &+ \iint d^3r d^3r' \frac{\rho_k(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \sum_\beta f_\beta \frac{\partial \rho_\beta(\mathbf{r}')}{\partial f_k} + \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' \rho_k(\mathbf{r}) \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}')} \sum_\beta f_\beta \frac{\partial \rho_\beta(\mathbf{r}')}{\partial f_k}. \end{aligned} \quad (2.46)$$

Agora, usando a linearidade de  $\epsilon_k(f_k)$ ,

$$\epsilon_k(0) = \epsilon_k(-1/2) + \frac{\partial \epsilon_k}{\partial f_k} df_k \quad (2.47)$$

$$\epsilon_k(0) = \epsilon_k(-1/2) + \frac{1}{2} \frac{\partial \epsilon_k}{\partial f_k} \quad (2.48)$$

$$\epsilon_k(0) = \epsilon_k(-1/2) + S_k. \quad (2.49)$$

Mas, usando novamente a linearidade de  $\epsilon_k(f_k)$ ,

$$\epsilon_k(-1/2) = E(0) - E(-1) \Rightarrow E(0) = E(-1) + \epsilon_k(0) - S_k. \quad (2.50)$$

e

$$\epsilon_k(-1/2) = \epsilon_k(0) - S_k. \quad (2.51)$$

A Eq. 2.50 significa que para restaurar a energia do estado fundamental  $E(0)$  de um íon com um buraco no estado  $k$ , seria necessário somar o autovalor  $\epsilon_k$  e a autoenergia do buraco,  $S_k$ . Como  $S_k \propto \int \frac{\rho_k(\mathbf{r})\rho_k(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'$ , e a energia do estado fundamental deve ser mínima, a Equação 2.50 pode ser interpretada como uma demonstração da localização do buraco.

Digamos que a autoenergia seja a média de um potencial,

$$S_k = \int \psi_k^* V_S \psi_k d\mathbf{r}, \quad (2.52)$$

onde

$$\begin{aligned} V_s(\mathbf{r}) = & \int \frac{\rho_k(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r' + \frac{1}{2} \int \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}')} \rho_k(\mathbf{r}') d^3r' \\ & + \int \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \sum_{\beta} f_{\beta} \frac{\partial \rho_{\beta}(\mathbf{r}')}{\partial f_k} d^3r' + \frac{1}{2} \iint \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}')} \sum_{\beta} f_{\beta} \frac{\partial \rho_{\beta}(\mathbf{r}')}{\partial f_k} d^3r'. \end{aligned} \quad (2.53)$$

Esperamos que os dois últimos termos possam ser desprezados de maneira coerente, supondo que as autofunções do estado fundamental não mudem muito com relação às do íon. Então, desprezamos os termos que dependem da derivada da função de onda em relação à ocupação,  $\partial|\psi_k|^2/\partial f_k$ , e

$$V_s(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho_k(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r' + \frac{1}{2} \int \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}')} \rho_k(\mathbf{r}') d^3r'. \quad (2.54)$$

No caso de uma função de Bloch, a função é espalhada no cristal. No entanto, com o potencial  $V_S$ , pode-se calcular a autoenergia em um cristal, quando inserimos o potencial  $V_S$  como perturbação no potencial periódico da rede. Para calcular *gaps*, usa-se o potencial atômico  $V_S(r)$  que pode-se provar que aproximadamente igual a  $V(0, r) - V(-1/2, r)$  [2]. Como em um cristal a soma dos potenciais coulombianos é divergente, seu alcance precisa ser truncado. Tal procedimento, como mostraremos adiante, é feito variacionalmente de modo que o *bandgap* seja um extremo. Vale mencionar que a otimização do *bandgap* é justificada em [2] por meio de um funcional do tipo de Harris (Ref. [72, 73]), de modo que o método não utiliza parâmetros ajustáveis. O potencial de autoenergia  $V_S$  pode ser interpretado como a energia a ser gasta para "juntar" a carga distribuída em uma função de Bloch, resultando em um estado localizado.

### 2.1.7 Sistemas cristalinos

Aplicar o método do estado de transição de Slater [65] em sólidos é difícil pois a função de onda de meio elétron é espalhada, estendida como uma função de Bloch e com efeito infinitesimal na densidade de cargas do sistema como um todo. No entanto, se considerarmos o buraco em um nível de valência, digamos o topo da banda de valência, de um semicondutor, como sendo localizado<sup>2</sup>, torna-se possível modelar excitações em sólidos com o LDA-1/2. Na verdade, não podemos esquecer que as funções de onda no cristal são estendidas ao infinito, sendo sua autoenergia identicamente nula. Quando um elétron é excitado para uma banda não ocupada, o buraco na banda de valência possui função de onda localizada e, portanto, com autoenergia possível de ser calculada. Para estender a técnica de meia-ocupação a cristais deve-se considerar que o buraco na valência (assim como o elétron na condução) possuem autoenergia não-nula. Vale ressaltar que, na maioria dos casos binários (*e.g.* GaAs, TiO<sub>2</sub>, etc), as bandas mais localizadas são de valência e correspondem a funções de onda dos ânions em semicondutores.

#### Meia ocupação

O *bandgap* depende das ocupações da valência e da condução como  $E(f_v, f_c)$ . Expandindo em torno de (0,0) até segunda ordem, obtemos

$$E(f_v, f_c) = E(0, 0) + \frac{\partial E}{\partial f_v} f_v + \frac{\partial E}{\partial f_c} f_c + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial f_v^2} f_v^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial f_c^2} f_c^2 + \frac{\partial^2 E}{\partial f_v \partial f_c} f_v f_c \quad (2.55)$$

<sup>2</sup>A localização de excitações é bem conhecida experimentalmente. Existem referências experimentais antigas, *e.g.* [74–77] demonstrando a localização de buracos, e referências teóricas mais recentes, *e.g.* [78–80] com tentativas de modelar a localização de buracos.

ou, usando  $\frac{\partial^2 E}{\partial f_k^2} = \frac{\partial \epsilon_k}{\partial f_k} = 2S_k$  (Eqs. 2.35 e 2.45, com  $k = v, c$ ),

$$E(f_v, f_c) = E(0, 0) + \epsilon_v(0, 0)f_v + \epsilon_c(0, 0)f_c + S_v f_v^2 + S_c f_c^2 + \frac{\partial^2 E}{\partial f_v \partial f_c} f_v f_c \quad (2.56)$$

Usando o Teorema de Janak derivando 2.56 em relação a  $f_v$  obtemos

$$\epsilon_v(f_v, f_c) = \epsilon_v(0, 0) + 2S_v f_v + \frac{\partial^2 E}{\partial f_v \partial f_c} f_c \quad (2.57)$$

Da mesma maneira derivando em relação a  $f_c$  obtemos

$$\epsilon_c(f_v, f_c) = \epsilon_c(0, 0) + 2S_c f_c + \frac{\partial^2 E}{\partial f_v \partial f_c} f_v \quad (2.58)$$

Observe a meia ocupação

$$E(-1, 0) = E(0, 0) - \epsilon_v(0, 0) + S_v \quad (2.59)$$

mas

$$\epsilon_v(-1/2, 0) = \epsilon_v(0, 0) - S_v \quad (2.60)$$

Assim

$$\text{Potencial ou energia de ionização} = I = E(-1, 0) - E(0, 0) = -\epsilon_v(-1/2, 0) \longrightarrow (\text{Meia ocupação}) \quad (2.61)$$

e

$$\text{Afinidade eletrônica} = A = E(0, 0) - E(0, 1) = -\epsilon_c(0, 1/2) \longrightarrow (\text{Meia ocupação}). \quad (2.62)$$

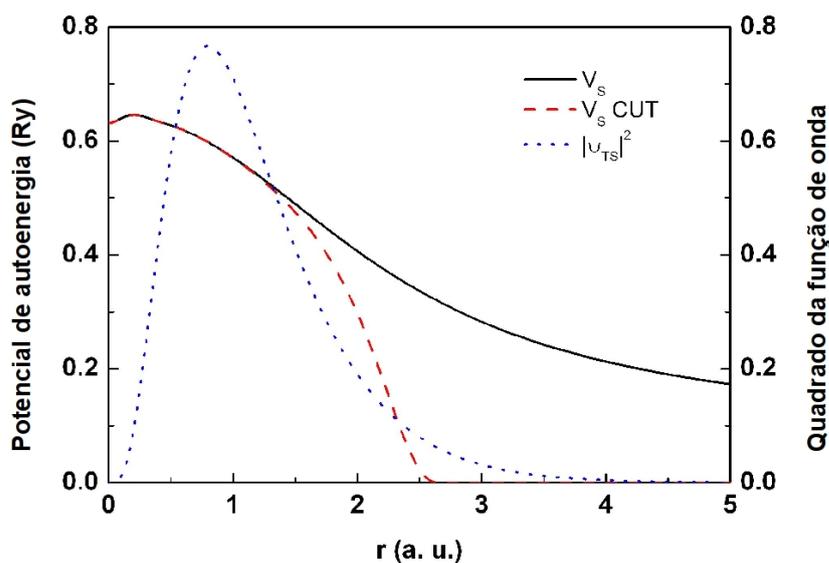
Portanto, escrevemos a definição de *bandgap* a partir do teorema de Janak e de meias ocupações como

$$E_g = I - A = \epsilon_c(0, 1/2) - \epsilon_v(-1/2, 0) \quad (2.63)$$

$$= \underbrace{\epsilon_c(0, 0) - \epsilon_v(0, 0)}_{=\epsilon_g^{KS}=\text{Bandgap de Kohn-Sham}} - (S_v + S_c). \quad (2.64)$$

A diferença do *bandgap* verdadeiro para o *bandgap* de Kohn-Sham é atribuída a uma descontinuidade na derivada da energia de troca-correlação com relação ao número de partículas

do sistema, algo além da formulação LDA ou GGA [21, 23, 81]. Como vimos pela Eq. 2.64, o LDA-1/2 permite uma nova interpretação para a descontinuidade como sendo causada pela autoenergia originária da localização da excitação no sólido. Para calcular a estrutura de bandas com elétrons e buracos localizados em sólidos, assumimos que suas autoenergias são médias quânticas do potencial de autoenergia atômico  $V_S$ . Porém, como mencionado anteriormente (Sec. 2.1.6) faz-se necessário truncar o potencial  $V_S$  para distâncias grandes, de modo que a soma em um cristal infinito não divirja. Além disso, é verificado que o potencial de autoenergia é relevante na região em que a função de onda também é, e ela não se estende muito longe do átomo. Como ilustração do que queremos explicar, a Fig. 2.3 mostra que o valor de CUT otimizado está próximo da extensão do estado de transição. A figura também mostra que a região de curto alcance do potencial de autoenergia não é afetado pela função de corte, já que o potencial de autoenergia é importante apenas na região em que a função de onda também o é.



**Figura 2.3:** A extensão radial do estado de transição do orbital O  $2p$  atômico (pontilhada) é comparável ao raio de corte aplicado ao potencial de autoenergia (tracejada). O potencial de autoenergia completo do orbital O  $2p$  (sólida) é mostrado para comparação.

A função de corte  $\Theta(r)$ , multiplicada pelo potencial como  $\Theta(r)V_S$  obedecendo requisitos de continuidade e cálculo de derivada do potencial, é dada por

$$\Theta(r) = \begin{cases} [(1 - \frac{r}{CUT})^m]^3 & , \text{ se } r \leq CUT \\ 0 & , \text{ se } r > CUT \end{cases} \quad (2.65)$$

Na Eq. 2.65 o expoente  $m$  deve ser tanto maior quanto possível numericamente de modo a obter máxima precisão possível no corte, e temos usado  $m = 8$  como mostrado na Ref. [2]. O parâmetro  $CUT$  inserido é determinado variacionalmente, escolhido o valor que maximiza a *bandgap* e a autoenergia.

## 2.2 Simulação de heteroestruturas

Um excelente e atual texto sobre heteroestruturas, tanto do ponto de vista teórico quanto experimental, é encontrado na Ref. [82].

### Introdução sobre simulações de heteroestruturas

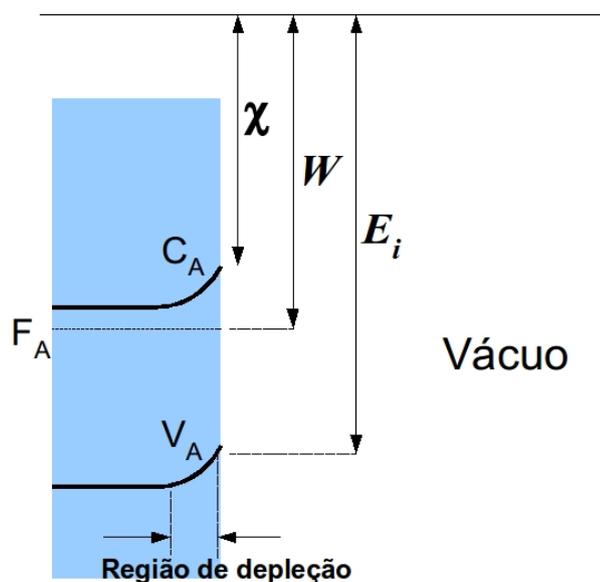
Faremos aqui uma breve revisão sobre os principais trabalhos computacionais em simulação de sistemas de interfaces de semicondutores. Abordaremos os principais desenvolvimentos em modelos e métodos *ab initio* aplicados a cálculos de *band offsets* (BOS), que ajudaram no entendimento dos mecanismos que os determinam. O intuito aqui é mostrar uma visão geral em uma sequência histórica sem, no entanto, entrar em detalhes sobre cada trabalho, para ilustrar o desenvolvimento dos métodos de cálculo de *band offset* e suas dificuldades inerentes. Para maior detalhamento, sugerimos algumas das muitas revisões e livros sobre o assunto [82–86].

Um grande problema para calcular interfaces é que a média do potencial eletrostático é mal definida em um sólido infinito, e uma definição universal de energia de referência inexistente quando da junção entre dois semicondutores. A dificuldade fundamental é que as interações Coulombianas são de longo alcance, e por isso o zero de energia é indefinido para um cristal infinito, sendo impossível uma referência com a qual comparar potenciais de sólidos diferentes [87].

Porém, existe a possibilidade de alinhar as médias dos potenciais eletrostáticos ao longo de uma interface entre sólidos semi-infinitos. Os valores de *offsets* originam-se adicionando àquelas médias os autovalores das bordas da valência e condução como calculados para os *bulks* separadamente. Toda a complexidade dessa técnica reside na correta determinação da média do potencial eletrostático, que é uma quantidade que varia até mesmo de algumas ordens de

grandeza no nível atômico plano a plano. O alinhamento dos potenciais contém intrinsecamente todos os detalhes da interface modelados atomisticamente. Modelos de cálculo de BOSs baseados no potencial eletrostático diferem justamente na maneira com a qual é obtida a média desse potencial. Como mencionaremos adiante sobre modelos lineares, a maioria dos modelos é baseada em níveis de energia intrínsecos de cada material separadamente, para funcionarem como referências. O primeiro exemplo é o chamado modelo de Anderson [3] proposto em 1962.

No modelo de Anderson de eletroafinidades (Fig. 2.4), o offset da banda de condução é posto como sendo igual à diferença de eletro-afinidades dos dois materiais da junção. O chamado modelo de afinidade eletrônica é o modelo mais antigo conhecido para calcular BOS em heteroestruturas semicondutoras. Este modelo fornece bons resultados para várias heteroestruturas, falhando no entanto para outras, pois as eletroafinidades são propriedades que dependem da superfície, e estas constituem grandes perturbações ao cristal, ainda que algumas junções sejam suaves.



**Figura 2.4:** Esquema ilustrativo para o modelo de Anderson de eletro-afinidade [3], com a afinidade eletrônica  $\chi$ , energia de ionização  $E_i$  e função trabalho  $W$  de um semicondutor.

O esquema de interface semicondutor/vácuo é mostrado na Figura 2.4. Representadas na interface com o vácuo, as bandas de valência e condução mostram-se curvadas devido a redistribuições locais de cargas. A energia necessária para remover um elétron do semicondutor é definida pela diferença entre a energia inicial do elétron no nível de Fermi e a energia do nível de vácuo, e rotulada função-trabalho  $W$ . A energia para promover um elétron do fundo da banda de condução para uma região em que não há mais interação (nível de vácuo) é

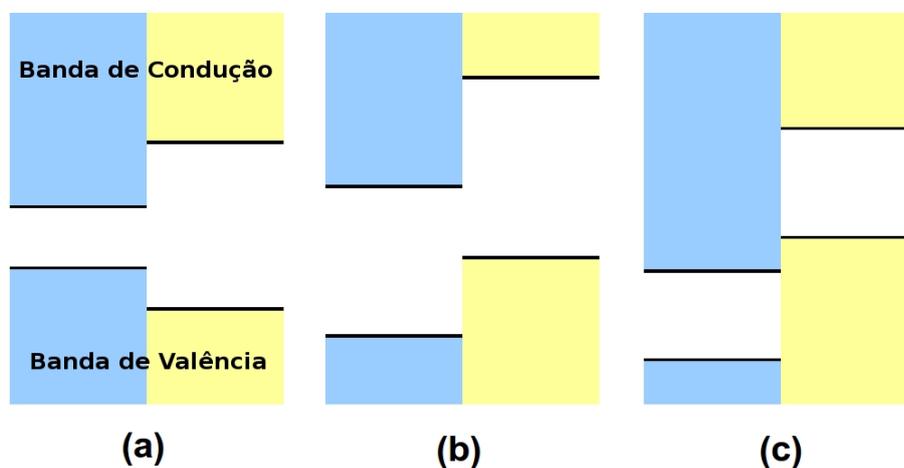
denominada afinidade eletrônica. No entanto, excitar um elétron do topo da banda de valência requer uma energia denominada de energia de ionização,  $E_i$ .

O modelo de Anderson, a ser discutido adiante, é uma extensão do problema de BOSs do problema de Schottky-Mott [88, 89] para prever barreiras Schottky em junções metal/semicondutor. O problema no modelo de Anderson é que as eletroafinidades não são propriedades intrínsecas dos materiais e que se mantêm inalteradas. Na verdade, eletroafinidades são quantidades medidas nas superfícies. Porém, seu sucesso dependia da afirmação de que as propriedades de eletroafinidade se mantinham constantes de uma interface semicondutor/vácuo para uma interface semicondutor/semicondutor, o que quase sempre estava errada. No modelo de Anderson não são assumidas relaxações atômicas na interface, sendo as densidades de cargas mantidas constantes. Por consequência, as eletroafinidades dos materiais não se alterariam na formação da junção, *e.g.*, para diferentes orientações cristalinas. Assim, o modelo não prevê variações dos *offsets* conforme se constrói a interface em orientações cristalinas diferentes, por exemplo. Kroemer, em 1975 [90] apontou tais fraquezas do modelo de Anderson. Mais tarde, Van Vechten [91] supôs uma melhoria com a asserção de que seria factível extrair dos valores de eletroafinidade os termos intrínsecos de cada material para prever os *offsets*, simplesmente desprezando todos os termos originários das configurações de superfície dos materiais - como as mencionadas relaxações, campos eletrostáticos, etc. Tais eletroafinidades foram definidas em termos de teorias dielétricas da eletronegatividade [92].

Harrison, em 1977 [93], propôs um novo modelo, baseado em uma abordagem tipo *tight-binding* de orbitais atômicos e dispôs uma tabela dos máximos de bandas de valência de todos os semicondutores tetraédricos para os quais os BOSs pudessem ser obtidos diretamente por subtração de quantidades intrínsecas. Em tal modelo, o nível de referência para as energias nas estruturas de bandas de cada semicondutor é estabelecido pelo uso de valores a partir de átomos neutros, como elementos diagonais da hamiltoniana de *tight-binding* [93]. Os efeitos devidos a mudanças de cargas nos átomos, acentuadas em semicondutores iônicos, e em particular os efeitos no alinhamento dos potenciais eletrostáticos cruzando a interface são desprezados no modelo de Harrison. Os resultados são confiáveis em uma janela de alguns décimos de elétron-volts.

Frensley e Kroemer [94, 95] publicaram sua teoria baseada em pseudopotenciais para determinação de BOSs a partir de propriedades *bulk* de cada material. O modelo é apropriado para interfaces abruptas, sendo as posições dos níveis de energia relativamente ao potencial eletrostático calculadas com pseudopotenciais de forma auto-consistente, para os semiconduto-

res *bulk*. Conseguiram prever com considerável precisão *offsets* conhecidos, como AlAs/GaAs e também *offsets* do tipo III (de gap quebrado, onde a banda de valência de um material está mais alta em energia que a banda de condução do outro material da junção) (Fig. 2.5C).



**Figura 2.5:** Esquemas dos diferentes tipos de alinhamentos de bandas em interfaces de semicondutores: (a) "straddling", *e.g.* AlAs/GaAs; (b) staggered, *e.g.* CdSe/CdTe; (c) "broken gap", *e.g.* InAs/GaSb.

Frensley e Kroemer escolheram o potencial cristalino intersticial médio como nível de referência para a estrutura de banda de cada material constituinte da junção. O alinhamento cruzando a interface entre os dois potenciais médios é estimado com um modelo de distribuição de cargas iônicas e resulta em um dipolo que pode ser explicado como uma diferença de eletronegatividades. Dessa maneira, os *offsets* são determinados a partir de propriedades intrínsecas (*bulk*) dos materiais da interface, sendo independentes da orientação cristalográfica da heterojunção.

Tersoff [96] concentrou-se no nível de neutralidade de cargas em semicondutores, afirmando que em heterojunções semicondutoras há dipolos de interface associados a tunelamentos e que dependem dos BOS entre os semicondutores. Quando o dipolo é grande e dominante, o BOS deve ser próximo de um valor que cancelaria o dipolo de interface.

Existem outras teorias que baseiam-se no conceito do nível de neutralidade de cargas. Para entender dipolos de interface, consideremos um estado de *bandgap* em uma dimensão, que pode estar associado à superfície, interface ou defeito. Todo estado de *bandgap* contém uma mistura de características de condução e de valência, sendo seu caráter determinado por uma regra de soma ponderada por caracteres das funções de onda de condução e de valência que formarão a

densidade de estados local [96]. A neutralidade de cargas ocorre quando todos os estados de valência estão ocupados, e todos os de condução estão desocupados. Dessa maneira, ocupar um estado de *bandgap* faz com que ocorra um excesso de cargas localmente, na proporção de seu caráter de estados de condução. Por outro lado, um estado de *bandgap* desocupado ocasiona uma falta de carga localmente, proporcionalmente ao seu caráter de valência. Quando a junção é formada, os níveis de neutralidade de cargas estão desalinhados, levando à transferência de elétrons pela interface de modo a formar o dipolo que levará o sistema ao alinhamento exato dos níveis de neutralidade se a blindagem dielétrica metálica for assumida [96]. Devido à blindagem finita dos semicondutores, os dois níveis de neutralidade de cargas ainda assim estarão desalinhados [97]. Os *offsets* podem ser obtidos aproximadamente por um alinhamento exato dos dois níveis ou, de maneira melhor, estimando seu desencontro com base na diferença de energia entre os dois níveis de neutralidade e nas propriedades dielétricas da interface. Harrison e Tersoff [98] calcularam, usando SCTB, os dipolos de interface, discutindo sua conexão com a blindagem dielétrica. Cardona e Christensen [99] estudaram a blindagem dielétrica de potenciais de deformação hidrostática, e introduziram uma energia de meio de *bandgap* do dielétrico para semicondutores tetraédricos, com o argumento de que esse nível de energia está relacionado com o ponto de neutralidade de cargas e pode ser usado para calcular os BOS. Uma vantagem dos modelos baseados nos níveis de neutralidade de cargas é que eles permitem previsões qualitativas tanto dos BOS em heterojunções de semicondutores quanto as alturas das barreiras de Schottky. Para interfaces ideais, de constantes de rede parecidas, *e.g.* AlAs/GaAs, o conceito de níveis intrínsecos de neutralidade de cargas funciona bem, com boa concordância com medidas experimentais e cálculos auto-consistentes. Por exemplo, ele prediz corretamente a dependência desprezível dos BOS com a orientação cristalográfica da interface [100]. As previsões de Muñoz e Flores são precisas dentro de 0.1 eV. No entanto, na maioria dos casos os BOS dependem da orientação cristalográfica da interface. Na tentativa de recuperar o conceito de neutralidade de cargas no novo âmbito da dependência dos BOS com a orientação cristalográfica, Flores *et al.* [101] introduziram o conceito de níveis extrínsecos de neutralidade de cargas, que dependem da geometria de interface e incluem contribuições de dipolos com relação aos níveis intrínsecos.

Usando métodos *all-electron* de primeiros princípios para cálculos de estrutura eletrônica, Wei e Zunger calcularam sistematicamente diversas interfaces II-VI e III-V [102–104]. Uma das conclusões foi que os VBOs em sistemas de mesmo ânion dependem basicamente de propriedades intrínsecas de *bulk*, e transferências de cargas eletrônicas têm pouco efeito nos *offsets* finais,

desde que os níveis  $d$  sejam corretamente levados em consideração nos cálculos.

Nos anos 70, cálculos *ab initio* baseados em pseudopotenciais semi-empíricos foram realizados não apenas para materiais *bulk*, mas também para modelos de supercélulas de heteroestruturas. Os trabalhos pioneiros com as primeiras menções à DFT devem-se a Baraff *et al.* [105] e Pickett e Cohen [106,107].

Ao mesmo tempo, as simulações *ab initio* puderam questionar modelos vigentes de BOS com propostas de modelos livres de parâmetros para cálculos auto-consistentes das densidades de cargas. O modelo "model-solid" de Van de Walle e Martin [108,109] é um exemplo. Van de Walle e Martin afirmam que a única maneira de obter uma visão completa do problema da interface é através de cálculos auto-consistentes para que a densidade eletrônica possa reorganizar-se no ambiente do entorno da junção. Neste modelo, o alinhamento dos potenciais na junção de dois materiais é determinado pela diferença dos potenciais médios, que são calculados para um "modelo de sólido" que consiste de átomos neutros e esféricos. A energia de referência de cada material é estabelecida de acordo com as posições das médias dos pseudopotenciais desse "modelo de sólido". As distribuições de carga eletrônica de ambos os semicondutores *bulk* e da interface são precisamente reproduzidas pela superposição das densidades esféricas previamente calculadas dos átomos neutros. É importante mencionar que as populações eletrônicas dos orbitais são escolhidas apropriadamente de modo a lidar com eventuais rearranjos associados a formações de ligações covalentes, e principalmente ligações iônicas.

As estruturas de bandas *bulk* são alinhadas de acordo com os potenciais médios. O método foi aplicado em diversas interfaces com casamento de constantes de rede, e estendido a materiais com alguma diferença considerável de constantes de rede. Os resultados são dados em relação aos níveis "absolutos" de energia de cada semicondutor e aos potenciais de deformação que descrevem os efeitos de tensionamentos nas estruturas de bandas [32]. Esta técnica é a mais usada para calcular *offsets* de interfaces semicondutoras [33-38].

De maneira semelhante a Van de Walle e Martin, Baldereschi *et al.* [110] propôs um modelo para cálculo de BOS em semicondutores com constantes de rede muito semelhantes, baseado em uma descrição precisa da densidade eletrônica em interfaces em termos de blocos neutros derivados de cálculo *bulk* da densidade de cargas de cada semicondutor separadamente. Para o caso da interface AlAs/GaAs, de mesmo ânion, decompuseram-se as densidades de cargas *bulk* em células de Wigner-Seitz centradas nos cátions. Tais células são neutras e por simetria não possuem momento de dipolo / quadrupolo, ou seja, são células de curto alcance nos potenciais, de forma que não produzem efeitos nas interfaces. O modelo de densidade eletrônica de interface

é obtido pela justaposição das células, com o inconveniente de pequenas descontinuidades nas bordas das mesmas. Os autores argumentam que o método possui vantagens sobre o método de Van der Walle e Martin: (a) reproduz exatamente a densidade eletrônica do *bulk*; (b) provê uma descrição mais precisa dos perfis de densidade na interface; (c) *offsets* mais precisos (VBO) para o AlAs/GaAs; (d) obtêm bons resultados com a minimização da reconstrução da densidade eletrônica. O dipolo definido aqui está diretamente relacionado aos *offsets* dos potenciais eletrostáticos. O método abriu caminho para a análise da interface AlAs/GaAs como diferentes perturbações no entorno dos átomos de As - perturbações pois as diferenças entre as distribuições de carga eletrônica em volta do As entre vizinhos de Ga e Al são pequenas, podendo o sistema ser estudado como uma perturbação em relação a um sistema periódico de referência. A perturbação pode ser relacionada a uma diferença de potencial entre os diferentes íons nos dois materiais que constituem a interface, o que implica em uma diferença nas densidades de carga notável em primeira aproximação, que reflete-se no potencial eletrostático ao longo da interface. A teoria de *resposta linear* pode ser aplicada a sistemas com ânions comuns ou não, isovalentes ou heterovalentes, com ou sem polaridades ou descasamentos de constantes de rede.

Huang *et al.* [111] calcularam a estrutura eletrônica da interface Si/GaP em diversas orientações cristalinas, usando a teoria auto-consistente estendida de Hückel para orbitais moleculares, combinada com modelos de aglomerados e filmes. A teoria de Hückel é um método semi-empírico, e Huang *et al.* abordaram de forma teórica a física das heterojunções na tentativa de estudar os estados eletrônicos de interface e suas relações com os valores dos BOS. Em seu trabalho, tratam a interface como um sistema único de modo que as informações acerca dos estados de interface e sua correlação com a borda da banda de valência podem ser extraídas. Em seu método, a integração da estrutura de bandas e densidades de estados locais e totais, bem como suas diferenças plano a plano, permitiu a identificação dos estados de interface.

Bass *et al.* [112] utilizaram-se de cálculos auto-consistentes para propor um método para determinar BOS, testado em interfaces Si/Ge e InAs/GaAs, com bastantes resultados experimentais para a época. Em seu trabalho, obtiveram o BOS a partir de cálculos de densidades de estados locais (LDOS) ao longo da interface, e também a densidade de estados *bulk*. O método de Bass *et al.* é especialmente útil em modelos em que o período da supercélula é grande e os estados de interface são suficientemente localizados. A LDOS ao longo da interface e as DOS dos semicondutores *bulk* (com *strain* ou tensionamento, dependendo do caso) são calculadas. As DOS totais são então ajustadas às LDOS das camadas mais internas, mais parecidas com o *bulk*. A referência em energia é determinada pelo cálculo da interface, de modo que o offset das

bandas de valência seja a diferença entre os máximos das bandas de valência do DOS *bulk*. A principal vantagem do método de Bass *et al.* está no fato de as informações sobre as transição na interface e a uma longa distância da mesma, bem como a extensão da influência de eventuais estados de interface, estados localizados, BOS de super-redes e sua dependência com o período, serem conservadas. O método de Bass *et al.* não foi, entretanto, o primeiro trabalho que obteve informações sobre os máximos das bandas de valência ao longo da interface. Louie e Cohen [1975] foram os primeiros a exporem graficamente as LDOS ao longo de uma estrutura de interface, no caso a interface semiconductor-metal Si/Al, usando pseudopotenciais auto-consistentes e identificando estados de interface.

No entanto, com as previsões de BOS evoluindo para a DFT, deve ser lembrada sua limitação em calcular o CBO. Sabe-se que o VBO é calculado em DFT com certa precisão, em alguns casos em torno de 0.1 eV, mas pouco se sabe com relação ao CBO. Em nosso trabalho, utilizamos um método semelhante aos rudimentos de Bass *et al.* [112] para cálculo de BOS com LDA-1/2. Nossas interfaces são escolhidas por ordem de importância na indústria de microeletrônica, por possuírem muitos resultados experimentais para validação dos resultados, e pelo tipo de BOS e de interesse teórico. A primeira interface apresentada é a Si/SiO<sub>2</sub>. Interfaces entre Si e SiO<sub>2</sub> são fundamentais para a tecnologia de dispositivos como transistores. Uma das chamadas do ITRS [40] é para uma integração em escala giga de MOSFETs. No entanto, a consequência é que larguras de portas e espessuras de canais em transistores ficam cada vez menores para melhorar o desempenho dos *chips*, mas os mecanismos de formação da interface e o controle do BOS na interface Si/SiO<sub>2</sub> ainda não são completamente entendidos. A interface Si/SiO<sub>2</sub> possui BOS tipo I (*straddling*).

Nitretos semicondutores do tipo III atraem muito a atenção por suas aplicações em dispositivos de alta potência e optoeletrônicos em comprimentos de onda que vão do vermelho ao ultravioleta. A interface AlN/GaN em sua estrutura zinblende na direção (100) foi estudada com LDA-1/2, com excelente resultado comparado a trabalho experimental recente [36]. Também possui BOS tipo I.

A terceira interface estudada é a AlAs/GaAs, que possui as melhores amostras em termos de qualidade, devido ao seu casamento de constantes de rede, com baixa densidade de defeitos de interfaces, alta mobilidade de portadores de carga, e por isso foi muito estudada nos anos 80 e 90. O GaAs é um semiconductor de *bandgap* direto que pode ser dopado tipo n ou p para formação de junções p-n. A liga AlGaAs e sua interface com GaAs são muito utilizadas em optoeletrônica, com lasers e diodos, e dispositivos rápidos. A interface AlAs/GaAs tem BOS

tipo I.

Uma interface importante entre semicondutores II-VI com BOS tipo II e aplicação em fotodiodos é a CdSe/CdTe. Estudamos esta interface em sua estrutura cristalina wurtzite, com o objetivo de prever com o método LDA-1/2 o comportamento de um sistema ainda não caracterizado experimentalmente.

### Simulações *ab initio* de heteroestruturas com supercélulas

Simulações *ab initio* quase sempre tratam de sistemas fictícios muito simplificados se comparados com a realidade física, onde é garantido que um sistema terá presença de defeitos. Nos modelos, considerando neutralidade de cargas nas ligações químicas, a transição de um material para outro é geralmente abrupta e livre de defeitos como anti-sítios, defeitos lineares e planares, vacâncias, impurezas substitucionais ou intersticiais, etc. Para construção de modelos de interface com defeitos um número muito grande de átomos seria necessário. Porém, é possível tirar boas conclusões de modelos simplificados.

Heteroestruturas podem ser estudadas com modelos de supercélulas, que são repetidas periodicamente permitindo uma formulação conveniente do problema no espaço recíproco. Em geral precisa-se garantir que a interface esteja isolada eletronicamente da sua imagem periódica, de maneira que o vetor da célula unitária, ao longo da perpendicular ao plano de interface, tenha o tamanho suficiente para conter o número necessário de planos atômicos para que tal isolamento exista. Além disso, ao mesmo tempo é também necessário minimizar os efeitos de confinamento quântico.

Supercélulas com vetores de rede maiores paralelos à interface são necessárias para descrever diferentes concentrações de átomos na interface, modelos de interface não-abrupta, bem como defeitos que precisariam estar isolados eletronicamente uns dos outros. O vetor de rede perpendicular à interface necessita ser maior, em geral, para descrever heteroestruturas heterovalentes.

As grandes vantagens das simulações de heteroestruturas são notadas quando da interpretação de resultados experimentais, onde os modelos atomísticos são testados e melhorados. A predição de propriedades das interfaces serve de inspiração para o desenvolvimento de novos modelos e também de novos experimentos. No caso de alinhamentos de bandas, as simulações ajudam a determinar se os BOS são intrínsecos ou não, *i.e.*, se dependem somente das propriedades dos materiais *bulk* constituintes. Esta categoria engloba os chamados modelos lineares, sendo que cada descontinuidade é dada pela diferença de dois parâmetros independentes e re-

lativos a cada material. Uma segunda categoria é quando o BOS depende de fatores específicos da interface, *e.g.* orientação de crescimento epitaxial, distância de transição de um material para outro (abrupta ou suave), defeitos, etc, que fazem com que o BOS (VBO ou CBO) seja de alguma maneira ajustável para obter propriedades eletrônicas desejadas. Nesta segunda categoria, os alinhamentos não podem ser obtidos com uma simples diferença de dois parâmetros. Uma ilustração do que queremos explicar como modelo linear está na Fig. 2.6. Na parte (a) assumimos que a distância em energia entre o nível de Fermi e o topo da banda de valência mantem-se fixa na superfície de cada semiconductor da junção, seja qual for a razão disso acontecer. Tais distâncias são rotuladas  $VF_A$  e  $VF_B$  para os semicondutores A e B. Na região interna (*bulk*) de cada semiconductor tal distância é modulada pela quantidade de dopantes. Na superfície, detalhamos no esquema da figura que há um *band bending* ou encurvamento de bandas nas interfaces com o "vácuo". Assumindo que na Figura 2.6(b) a configuração das bandas na superfície é inalterada na formação da interface, e que o nível de Fermi é o mesmo para ambos os materiais A e B devido às condições termodinâmicas e elétricas de contato, chegamos trivialmente à expressão que expressa o BOS da valência como a diferença entre dois parâmetros independentes e próprios de cada semiconductor,

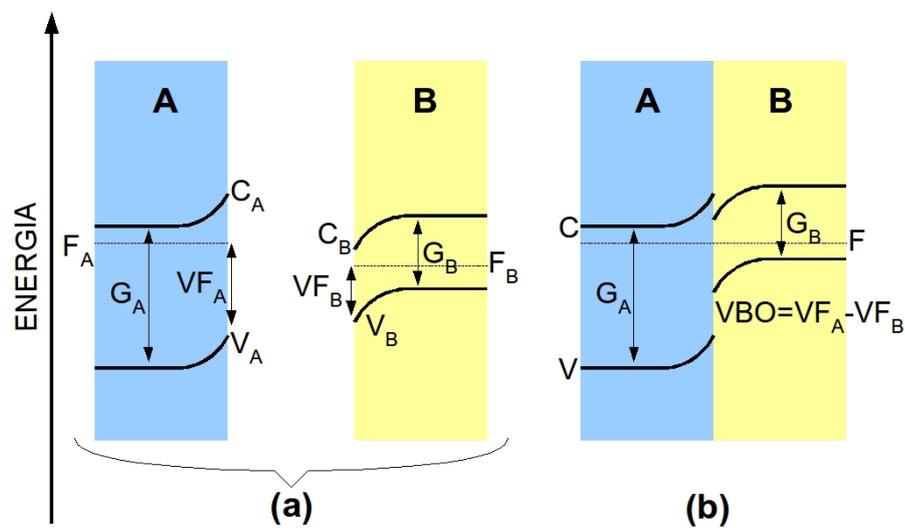
$$VBO = VF_A - VF_B \quad (2.66)$$

Os modelos lineares possuem as propriedades de reversibilidade e transitividade. Na primeira, se A/B significa uma interface onde o semiconductor B (filme) foi crescido sobre A (substrato), e B/A significa o contrário, então  $VBO(A/B) = -VBO(B/A)$ . Para elucidar o conceito de transitividade, consideremos três semicondutores, A, B e C. Da Equação 2.66 inferimos que  $VBO_{AB} + VBO_{BC} + VBO_{CA} = 0$ . A Equação 2.66 nos fornece

$$\begin{aligned} VBO_{AC} &= VF_A - VF_C \\ VBO_{BC} &= VF_B - VF_C \end{aligned} \quad (2.67)$$

Ou seja, podemos obter as informações de  $VF_A$  e  $VF_B$  a menos de uma constante, que é  $VF_C$ , medindo VBO para as interfaces AB e BC. Da Equação 2.66, vemos que a constante  $VF_C$  se anula.

A interface AlAs/GaAs é a mais estudada dentre as heterojunções isovalentes. Muito se deve ao fato de serem perfeitamente encaixantes quanto aos parâmetros de rede, muito próximos - 5.653 Å e 5.661 Å [7], respectivamente - o que torna a modelagem muito menos problemática no



**Figura 2.6:** Esquema do alinhamento de bandas quando consideramos um modelo linear. (a) Semicondutores A e B antes da junção e (b) após a junção.  $F$ ,  $V$ ,  $C$ ,  $G$ ,  $VF$  significam energias de Fermi, topo da banda de valência, fundo da banda de condução, *bandgap*, diferenças entre energias de Fermi e topo da banda de valência, respectivamente. Subscritos A e B referem-se aos materiais A e B, respectivamente. Representamos os "band bendings" com as diferenças de energia de *bulk* e vácuo, considerando como modelo simplificado que tais diferenças são imutáveis na junção. Níveis de Fermi convergem para um único valor na junção.

tocante à formação de defeitos devido ao tensionamento, e de dipolo extra devido a diferenças de cargas eletrônicas originárias de potenciais induzidos. AlAs/GaAs apresenta o tipo I de BOS, ou "straddling", mostrado na Figura 2.5(a). Uma outra interface simulada é a CdSe/CdTe, que apresenta o BOS tipo II [Fig. 2.5(b)]. Já o comportamento da Fig. 2.5(c) está presente na interface InAs/GaSb e foi observado na nossa interface CdTe/CdSe, na constante de rede do substrato CdSe, quando simulada com DFT/LDA (Sec. 3.4).

Ressaltamos aqui a vantagem de calcular *band offsets* através dos PDOS. Tendo em vista a dificuldade computacional nas décadas de 50, 60 e 70, os modelos primitivos tentavam obter os *offsets* pelas propriedades intrínsecas de cada material da junção. As análises experimentais de interfaces como por exemplo através do enorme desenvolvimento de técnicas como nos experimentos de fotoemissão, juntamente com o surgimento de novas teorias como a DFT e a evolução tecnológica que permitiu cálculos sofisticados em computadores, foi possível demonstrar que os alinhamentos de bandas dependem não somente de fatores intrínsecos de cada material, mas que toda a estrutura eletrônica das interfaces depende de inúmeros fatores como orientação cristalina, defeitos, dipolos, tensionamentos, etc, difíceis de serem descritos teoricamente. Além disso, a dificuldade de descrever estados excitados em DFT também foi um empecilho para simulações de sistemas de muitos átomos (centenas ou até milhares). Com o desenvolvimento do LDA-1/2, pudemos validar o método com cálculos de *band offsets* em junções entre semicondutores e isolantes com centenas de átomos, abrindo caminho para a expansão do método para sistemas ainda mais complexos e realísticos.

# Capítulo 3

## Resultados

### 3.1 Interface SiO<sub>2</sub>/Si

#### 3.1.1 Introdução

Muitos dispositivos em eletrônica têm seu funcionamento diretamente dependente das heterojunções. Alguns deles funcionam com o transporte eletrônico ao longo da perpendicular à interface de dois ou mais materiais, *e.g.* diodos e LEDs, e outros funcionam com o transporte ao longo da interface, *e.g.* MOSFETs, MESFETs, SOIs, *etc.* A interface SiO<sub>2</sub>/Si é a mais estudada em física dos materiais, e constitui 95% dos dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos. Sabe-se da baixa densidade de defeitos e da excelente estabilidade mecânica do SiO<sub>2</sub> sobre Si(100) [113]. A qualidade da interface SiO<sub>2</sub>/Si é a chave para a excelente operação dos FETs, tendo sido estudada e aperfeiçoada durante décadas. Por esse motivo torna-se um excelente objeto de ensaio para novas técnicas a fim de calcular suas propriedades eletrônicas. Como é sabido, os  $E_g$ s são muito subestimados na aproximação LDA [114], e prever computacionalmente o alinhamento das bandas (BOS) ao longo de interfaces é um problema ainda mais complicado, já que depende de modelos muito grandes, com muitos átomos para a descrição de suas propriedades de interface - e as dificuldades numéricas crescem desfavoravelmente com o tamanho do sistema, necessitando assim de novas técnicas numéricas. Além disso, há outros detalhes da interface, como tensionamentos, dipolos elétricos causados por interações de Coulomb, efeitos de confinamento quântico, *etc.* que limitam os cálculos de BOS. A aproximação GW seria uma alternativa, foi utilizada para a interface em questão [115], mas pouca confiança pode-se ter para interfaces que exigem número elevado de átomos, como em um modelo não-cristalino de óxido. Aplicações recentes de funcionais de densidade híbridos ao cálculo de BOS [116] mostram-se

limitados pela ausência de uma metodologia para determinar o parâmetro otimizado de mistura de energias de troca (*exchange*) de Hartree-Fock e troca-correlação LDA no caso de sistemas compostos. Esperamos mostrar aqui excelentes resultados obtidos com o LDA-1/2 em uma proposta de estudar um sistema complexo a um custo computacional aceitável.

### 3.1.2 Métodos

No LDA-1/2, o valor de CUT não é diretamente relacionado ao raio atômico pois sua função é blindar o longo alcance do potencial de autoenergia quando transferido para o cristal (como ilustramos na Fig. 2.3, c.f. Sec. 2.1).

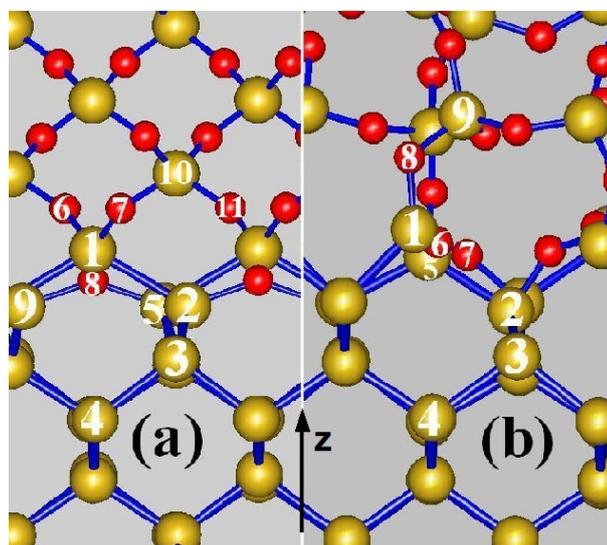
### 3.1.3 Resultados

Nesta Seção, aplicamos o LDA-1/2 ao cálculo de BOS em dois modelos atomísticos de interface Si/SiO<sub>2</sub>. Todos os cálculos foram realizados com o código SIESTA [61]. As energias de troca e correlação foram tratadas no LDA com a parametrização de Perdew-Zunger [26]. O conjunto de base de precisão máxima do código, de duplo *zeta* mais polarização (DZP), foi utilizado em todos os cálculos. As posições atômicas foram relaxadas até que as forças residuais máximas nos átomos fossem menores que 0.05 eV/Å. A energia total convergiu na relaxação com uma malha de 18 pontos *k*'s no plano *xy* usando o esquema de Monkhorst and Pack [62]. Para convergir os E<sub>g</sub>s em menos de 10 meV usamos 338 pontos *k*'s no plano *xy*. Fixadas as posições atômicas, as autoenergias foram corrigidas com o método LDA-1/2, que foi aplicado somente aos orbitais *p* do silício e oxigênio. Correções LDA-1/2 aos orbitais *s* mostraram-se desprezíveis, o que era esperado já que as bordas da banda de valência dos dois materiais são formadas basicamente por elétrons *p* - mais localizados que os estados de condução, e portanto mais afetados pela correção LDA-1/2 por possuírem autoenergia maior.

O primeiro modelo de interface (Modelo I) consiste em uma placa de SiO<sub>2</sub> na fase cristalina *β-cristobalite* (*βc*-SiO<sub>2</sub> - grupo espacial Fd $\bar{3}$ m, com parâmetro de rede (calculado)  $a_{SiO_2} = 7.49$  Å) rotacionada de  $\pi/4$  e esticada para ajustar-se aos vetores de rede do Si(001) (de parâmetro de rede calculado  $a_{Si} = 5.43$  Å) ao longo do plano *xy* da interface (Fig. 3.1-(a)). Os vetores resultantes do SiO<sub>2</sub> ao longo de *xy* são  $a_{SiO_2} = \sqrt{2} \times a_{Si} = 7.68$  Å (2.5% de descasamento tênsil em relação ao Si). Terminamos as superfícies expostas de Si e SiO<sub>2</sub> com hidrogênio e separamos as imagens periódicas ao longo da direção normal (*z*) à interface por uma camada de vácuo de 20 Å de espessura. A presença de vácuo permite que parte da energia originada de tensionamentos

distensivos (compressivos) seja aliviada por meio de encurtamentos (alongamentos) do óxido ao longo da direção  $z$ . Os parâmetros do modelo atômico estão detalhados na Tabela 3.1.

Note que os ângulos de ligações na interface são menores que seus valores no meio do filme de SiO<sub>2</sub> que, por sua vez, são maiores que seus valores *bulk* devido às tensões. Comprimentos de ligações são alongados na interface se comparados com seus valores na região mais central do filme. As tensões têm pouco impacto nos ângulos de ligações longe da interface com relação aos seus valores no *bulk*. A interface **I** não apresenta ligações pendentes, as chamadas *dangling bonds*, sendo a mesma usada na Ref. [115], de modo que os resultados GW e LDA-1/2 de  $E_g$  e BOS podem ser comparados.



**Figura 3.1:** Modelos de interface tipo esfera-e-bastão, relaxados com DFT-LDA: (a) SiO<sub>2</sub>  $\beta$ -cristobalite (Modelo **I**) e (b)  $\beta$ -tridymite (Modelo **II**) sobre a superfície de Si (001). Cinza clara (amarela): Si; cinza escura (vermelha): O.

Nosso segundo modelo de interface (Modelo **II**) foi previamente proposto por Dharmawardana *et al.* [117] (Fig. 3.1 - (b)) e consiste de SiO<sub>2</sub>  $\beta$ -tridymite ( $\beta$ t-SiO<sub>2</sub> - grupo espacial P6<sub>3</sub>/mmc, com parâmetros de rede calculados de  $a_{SiO_2} = 9.17 \text{ \AA}$ ,  $b_{SiO_2} = 8.64 \text{ \AA}$ ,  $c_{SiO_2} = 5.30 \text{ \AA}$ ) encaixada nos vetores de Si (001) ao longo do plano de interface  $xy$  (descasamento máximo de parâmetros de rede de 16.3%). Entre a camada de  $\beta$ t-SiO<sub>2</sub> e a superfície de Si uma região de transição é adicionada para ajustar os estados de oxidação do Si como descrito na Ref. [117]. Ambas as superfícies são passivadas com átomos de hidrogênio antes do vácuo, como no Modelo **I**. Os parâmetros estruturais são mostrados em detalhes na Tab. 3.1. Como no Modelo **I** os

ângulos de ligações na interface são menores que os respectivos valores no meio do filme de SiO<sub>2</sub>. No entanto, devido à tensão compressiva, nesse caso os ângulos de ligações na região mais interna são menores que seus respectivos valores no *bulk*.

Os comprimentos de ligações são mais alongados na interface com relação aos seus valores na região mais interna da camada. A tensão compressiva nos átomos é aliviada na região mais interna pelo simples rearranjo dos ângulos de ligações apenas, com alterações muito pequenas em comprimentos de ligações longe da interface, comparando com os valores no *bulk*. O Modelo **II** também não apresenta ligações pendentes. Os modelos **I** e **II** diferem na interface não apenas pelo nível de tensionamento, mas também pela variedade de estados de oxidação do Si: três para o primeiro, Si<sup>+1</sup>, Si<sup>+2</sup>, e Si<sup>+4</sup>, e quatro para o segundo. Para minimizar o impacto do confinamento quântico nos E<sub>g</sub>s e BOS, as espessuras dos filmes foram de 20.2 Å (15 planos) para o Si e 27.5 Å para o SiO<sub>2</sub> no Modelo **I**, e 35.3 Å (26 planos) para o Si e 23.6 Å para o SiO<sub>2</sub> no Modelo **II**.

**Tabela 3.1:** Ângulos e comprimentos de ligações nos Modelos I e II calculados nas interfaces, longe delas (inn), e no *bulk* (blk)<sup>a</sup>.

Modelo	Ângulo de ligação (°)			Comprimento de ligação (Å)	
	Si-O-Si	O-Si-O	Si-Si-Si	Si-O	Si-Si
Modelo I	$\alpha_{9\hat{8}5} = 140,5$	$\alpha_{6\hat{1}7} = 109,9$	$\alpha_{1\hat{2}3} = 97,6$	$d_{58}=1,74$	$d_{12}=2,56$
	$\alpha_{1\hat{7}10} = 150,4$	$\alpha_{7\hat{1}011} = 121,7$		$d_{16}=1,70$	$d_{53}=2,33$
	$\alpha_{inn} = 173,0$	$\alpha_{inn} = 114,0$		$d_{17}=1,69$	$d_{23}=2,36$
	$\alpha_{blk} = 180,0$	$\alpha_{blk} = 109,5$	$\alpha_{inn} = \alpha_{blk} = 109,5$	$d_{inn}=1,63$	$d_{34}=2,35$
			$d_{blk}=1,62$	$d_{inn}=d_{blk} = 2,35$	
Modelo II	$\alpha_{1\hat{6}5} = 153,4$	$\alpha_{6\hat{5}7} = 106,5$	$\alpha_{5\hat{2}3} = 98,3$	$d_{16}=1,67$	$d_{23}=2,37$
	$\alpha_{1\hat{8}9} = 118,6$			$d_{18}=1,67$	$d_{34}=2,38$
	$\alpha_{inn} = 172,1$	$\alpha_{inn} = 104,2$		$d_{89}=1,67$	$d_{52}=2,29$
	$\alpha_{blk} = 179,8$	$\alpha_{inn} = 109,5$	$\alpha_{inn} = \alpha_{blk} = 109,5$	$d_{inn} = 1,64$	$d_{inn}=d_{blk} = 2,35$
			$d_{blk} = 1,62$		

<sup>a</sup>Os números identificadores dos átomos são indicados na Fig. 3.1.

A Tabela 3.2 lista os E<sub>g</sub>s calculados para os *bulks*, e também os E<sub>g</sub>s obtidos com PDOS no meio dos filmes, que chamaremos de *filmes*. Para os Modelos **I** e **II** os E<sub>g</sub>s do Si e SiO<sub>2</sub> foram obtidos a partir das densidades de estados projetadas (PDOS) sobre átomos de Si o

mais possivelmente afastados da interface. Os  $E_{gs}$  *bulk* LDA-1/2 para o Si e SiO<sub>2</sub>, 1,17 e 8,60 eV respectivamente, estão em excelente concordância com seus valores experimentais. Para o SiO<sub>2</sub> há concordância entre os  $E_{gs}$  *bulk* e *filme* para ambos os modelos, consequência do tensionamento imposto no plano  $xy$  do óxido de maneira a ajustar os parâmetros de rede do Si e SiO<sub>2</sub>. Surpreendentemente, os  $E_{gs}$  dos filmes de SiO<sub>2</sub> são os mesmos apesar da diferença de tensões em ambos os modelos. Isso pode ser atribuído à considerável reorganização atômica no Modelo II. Os  $E_{gs}$  tensionados do SiO<sub>2</sub> estão dentro da faixa de 0,5 eV em torno dos valores *bulk*, apontando uma provável fonte de incerteza nos cálculos de BOS.

**Tabela 3.2:**  $E_{gs}$  *bulk* e *filme* do Si e SiO<sub>2</sub>.

Gap gap (eV)	LDA	LDA-1/2	GW	Exp. <sup>b</sup>
bulk Si	0,5	1,2	1,3	1,17
bulk $\beta$ c-SiO <sub>2</sub>	6,6	8,6	8,8	8,9
bulk $\beta$ t-SiO <sub>2</sub>	6,6	8,6		
filme Si	0,6	1,2		
filme $\beta$ c-SiO <sub>2</sub>	6,1	8,1		
filme $\beta$ t-SiO <sub>2</sub>	6,1	8,1		

<sup>b</sup>Si cristalino [7] e SiO<sub>2</sub> amorfo [118]

A Tabela 3.3 mostra os BOS calculados com LDA, LDA-1/2, GW, e resultados experimentais. Os VBOs são 4,0 eV para o Modelo **I**, em excelente acordo com o valor GW de 4,1 eV obtido para o mesmo modelo [115], e 3,6 eV para o Modelo **II**. Para os CBOs nós obtivemos 3,0 eV para o Modelo **I**, também em excelente acordo com o valor GW de 2,9 eV [115], e 3,2 eV para o Modelo **II**. Nossos resultados também comparam-se bem com valores experimentais de VBO e CBO de 4,5 eV e 3,3 eV, respectivamente [118]. O tensionamento é provavelmente a origem da diferença entre os BOS calculados para os dois modelos, ainda que alguma contribuição de diferentes dipolos de interface não possam ser descartados. A esse respeito, note que para o LDA o CBO mais largo é obtido para o Modelo **I** e o VBO mais largo para o Modelo **II**, sendo que para o LDA-1/2 a ordem se inverte. Ademais, para o Modelo **I** o CBO LDA-1/2 é de fato menor que o CBO LDA. Estes efeitos podem ser devidos a largos VBOs favorecendo um "transbordamento" de buracos para o lado do SiO<sub>2</sub>, reduzindo o CBO LDA. Também podem ser causados pela maneira com a qual o LDA-1/2 impacta a magnitude do dipolo de interface LDA.

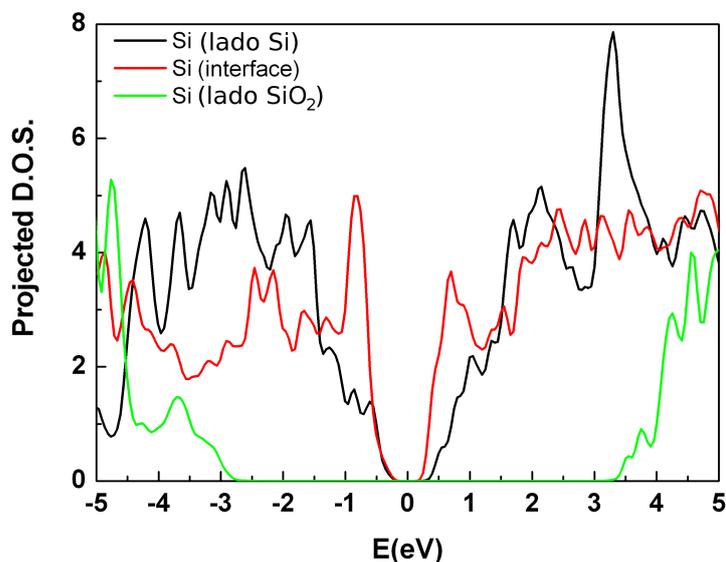
**Tabela 3.3:** *Band offsets* de valência (VBO) e condução (CBO) para os Modelos **I** e **II**, calculados com LDA, LDA-1/2, GW, e dados experimentais.

	LDA	LDA-1/2	GW <sup>a</sup>	Exp. <sup>b</sup>
VBO ( <b>I</b> )	2,2	4,0	4,1	4,5
VBO ( <b>II</b> )	2,4	3,6		
CBO ( <b>I</b> )	3,3	3,0	2,9	3,3
CBO ( <b>II</b> )	3,0	3,2		

<sup>a</sup> Ref. [115].

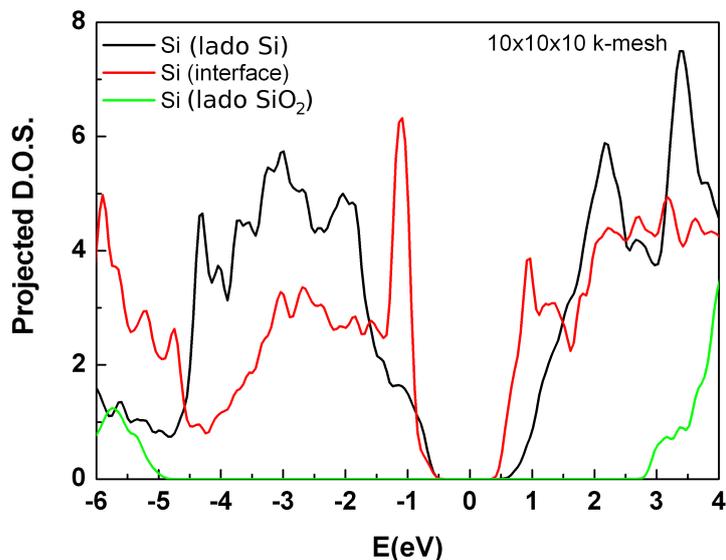
<sup>b</sup> Ref. [118] medido para SiO<sub>2</sub> amorfo sobre Si.

Ilustramos o efeito da correção dos *gaps* com LDA-1/2 nas densidades de estado projetadas nas Figuras 3.2 e 3.3.



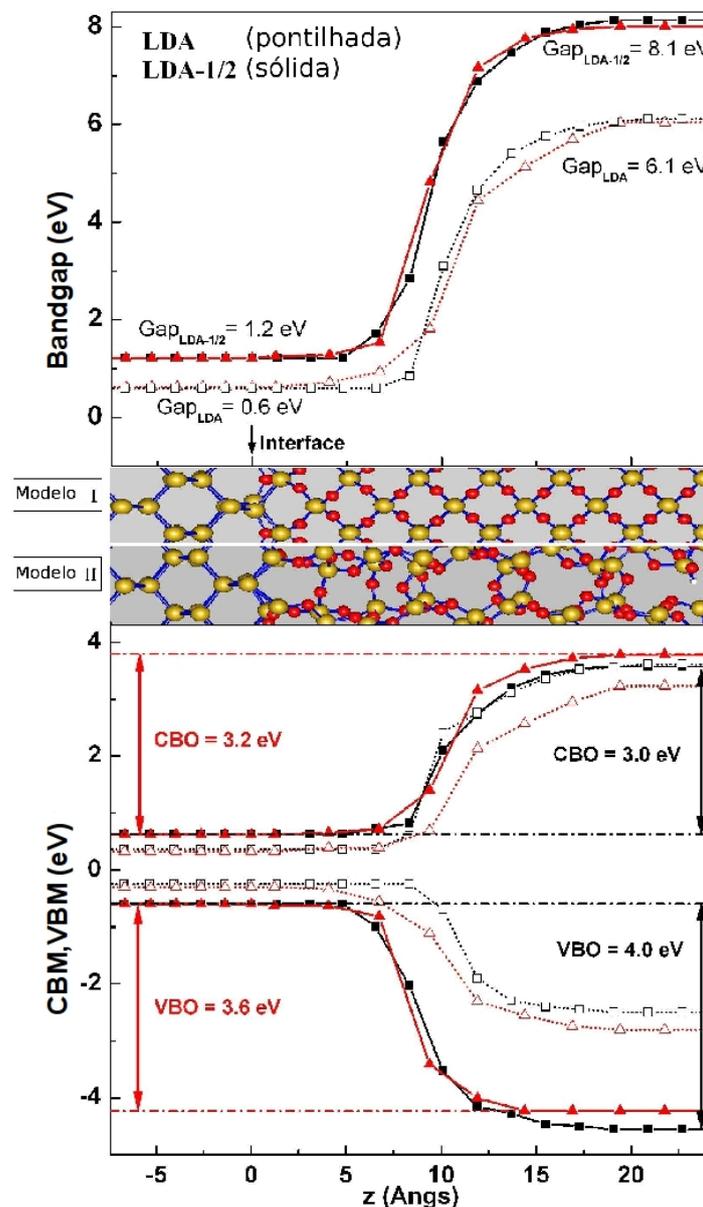
**Figura 3.2:** Densidade de estados projetadas em diferentes átomos de Si na estrutura (cálculo LDA).

A Figura 3.4 mostra a variação dos  $E_g$ s do Si e SiO<sub>2</sub>, e das bordas da valência e condução (VBM e CBM, respectivamente) ao longo da normal à interface. Note que a convergência dos  $E_g$ s para seus valores *bulk* é rápida no lado do Si, mas lenta no lado do SiO<sub>2</sub>. Além disso, as bandas do Si penetram profundamente no filme de SiO<sub>2</sub> por aproximadamente  $\approx 7$  Å, tanto para o LDA quanto para o LDA-1/2, sem que haja um crescimento considerável do



**Figura 3.3:** Densidade de estados projetadas em diferentes átomos de Si na estrutura (cálculo LDA-1/2).

$E_g$  local. A transição da estrutura de bandas do Si para o SiO<sub>2</sub> cobre aproximadamente  $\approx 15$  Å, começando já no óxido. Combinando com a penetração das bandas do Si no SiO<sub>2</sub> obtemos bandas convergidas do SiO<sub>2</sub> aproximadamente 19 Å distante da interface física, o que discorda quantitativamente com a Ref. [119]. O comprimento de penetração dos estados eletrônicos do Si pode ser afetado pelas características estruturais das interfaces. De fato, para o Modelo **II**, que inclui mais estados de oxidação que o Modelo **I**, a penetração dos estados do Si é menor. Os valores assintóticos de CBO e VBO para ambas estruturas estão em bom acordo com experimento. Uma característica notável na Fig. 3.4 é que para estes materiais o LDA-1/2 tem muito pouco impacto nas bordas da banda de condução, com boa parte da correção nos  $E_g$ s ocorrendo a partir de mudanças na valência. Isto é esperado se pensarmos que a autoenergia é maior para os estados mais localizados de valência que para os menos localizados, de condução, como já mencionado.



**Figura 3.4:** Variação espacial da energia das bordas de valência e condução para os modelos de interface considerados, Modelos **I** (quadrados / preta) e **II** (triângulos / vermelha). Centro: modelos esfera-e-bastão de interface Si/SiO<sub>2</sub> com os planos de Si alinhados; Topo: variação (em energia) espacial dos *bandgaps*; Abaixo: variação espacial (em energia) dos *band offsets* da interface Si/SiO<sub>2</sub>. Os diagramas Topo e Abaixo estão em escala com os modelos de interface ao centro (a origem da coordenada  $z$  é indicada por uma seta). A referência é o meio do *bandgap* e as linhas ligando os pontos são guias para os olhos.

## 3.2 Interface AlAs/GaAs

### 3.2.1 Introdução

Semicondutores do grupo III têm atraído os pesquisadores por sua possível aplicação em optoeletrônica para operarem na faixa de frequências que vai desde o infravermelho até o ultravioleta, e também em dispositivos de microeletrônica. De fato, devido à sua massa efetiva eletrônica pequena, o GaAs tem encontrado muitas aplicações importantes em transistores ultra-rápidos [83], onde a liga  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  é comumente empregada como dielétrico de porta. fazendo com que a interface AlAs/GaAs seja objeto de intensa investigação experimental [120–131] e teórica [95, 103, 108, 110, 132–135]. *Band gaps* e *band offsets* são propriedades importantes dos materiais *bulk* e de interfaces entre materiais, para a modelagem e engenharia de dispositivos de heterojunção [40]. No entanto, a obtenção de tais parâmetros de interface com precisão só pode ser realizada a partir da aplicação de métodos perturbativos altamente custosos computacionalmente, como o GW [136], ou então por métodos semi-empíricos. Neste grupo, vale mencionar o método *tight binding* e a Teoria do Funcional de Densidade *ab initio* (DFT), empregando funcionais de troca-corelação híbridos, onde uma combinação linear de funcionais de Hartree-Fock e de Densidade Local é ajustada aos dados experimentais [116, 137]. A técnica LDA-1/2 para correção da contribuição da autoenergia para a energia de excitação da partícula na Aproximação de Densidade Local (LDA) da DFT foi introduzida, com excelentes resultados para  $E_g$ s de diversos semicondutores e isolantes [2], bem como ótimos resultados para alinhamentos de bandas (BOS) de interfaces importantes como Si/SiO<sub>2</sub> [37]. A interface AlAs/GaAs é particularmente interessante como um teste para o LDA-1/2 por serem dois semicondutores de constantes de rede muito parecidas, de modo que pode-se ignorar o efeito desprezível que alguma tensão ocasionada por um eventual descasamento de constantes de rede possa causar na estrutura eletrônica. Nessa seção mostraremos os resultados de *band gaps* e *offsets* calculados com LDA-1/2 para a interface AlAs/GaAs. Também mostraremos resultados de *offsets* para as interfaces entre ligas  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  e o GaAs, com  $0 \leq x \leq 1$ . O custo computacional envolvido nesse tipo de simulação é muito semelhante à DFT/LDA padrão.

### 3.2.2 Métodos

Camadas de AlAs e GaAs *Zinblende* (ZB) foram unidas para construir a heteroestrutura AlAs/GaAs de 128 átomos ao longo da direção (001), com a célula unitária definida por

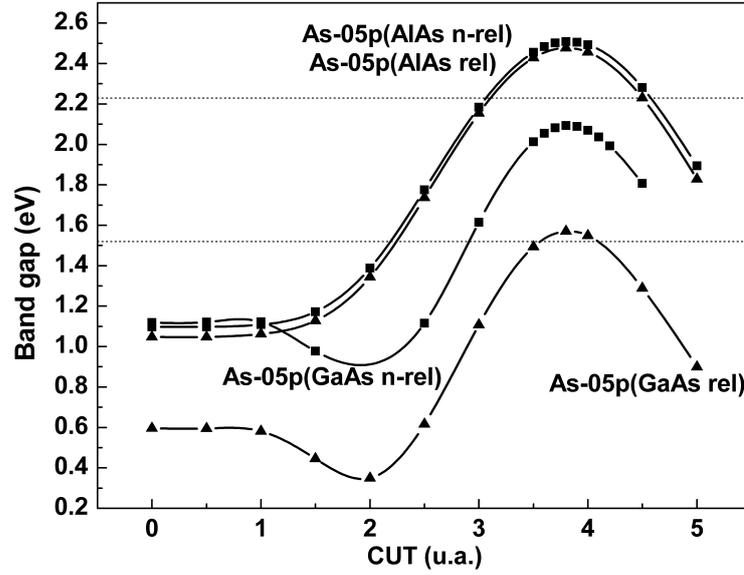
múltiplos da constante de rede experimental, resultando em ( $a=b=3,995$  Å,  $c=180,8$  Å) [7]. Como mostrado teoricamente por Lambrecht *et al* [133] e experimentalmente por Waldrop *et al* [124], a escolha da direção particular (001) não limita nossas conclusões finais, já que a incerteza em energia dos *band offsets* VBO e CBO dos modelos de interfaces de semicondutores de mesmo ânion, isovalentes, e com constantes de rede semelhantes, é menor que 0,1 eV.

Em nosso trabalho sobre a AlAs/GaAs, todas as simulações foram feitas com o código Siesta [61]. Pseudopotenciais de norma conservada do tipo Troullier-Martins [138] foram usados em ambos os compostos. As energias de troca-correlação foram aproximadas pelo LDA de Perdew-Zunger [26] usando as densidades do gás de elétrons livres calculadas por Ceperley-Alder [52]. Elétrons  $d$  do Ga foram incluídos na valência, seguindo o estudo de Wei e Zunger [103] e García e Cohen [139], resultando em valores muito melhorados, tanto para a geometria quanto para o VBO. Cálculos de GaAs *bulk* confirmaram a importância de incluir explicitamente os elétrons Ga  $d$ , o que melhorou sensivelmente a concordância da constante de rede calculada em 5,3% com relação aos resultados sem inclusão de elétrons  $d$  na valência. Resultados convergidos foram obtidos com uma malha de pontos  $k$  cobrindo a zona de Brillouin (BZ) de  $4\times 4\times 4$  ou  $6\times 6\times 1$ , com o método de Monkhorst-Pack [62], para os semicondutores *bulk* e para as interfaces AlAs/GaAs na heteroestrutura, respectivamente. Em todas as simulações com Siesta empregamos conjuntos de bases "double-zetas plus polarisation (DZP)".

### 3.2.3 Resultados

No método LDA-1/2, o valor ótimo de CUT é encontrado no máximo de  $E_g$  em função de CUT para um cálculo de *bulk*, como mostrado na Fig. 3.5.

Tanto para o AlAs quanto para o GaAs, descobrimos ser importante aplicar a perturbação do LDA-1/2 somente ao orbital  $p$  do pseudopotencial do As - As( $p$ ) - portanto não foi necessário alterar os pseudopotenciais do Al e Ga. Rotulamos o pseudopotencial do Arsênio meio-ionizado no orbital  $p$  como As-05 $p$ . Correções relativísticas (escalares) aplicadas ao Ga e As foram necessárias. Porém, tais correções mostraram-se irrelevantes para o Al, alterando muito pouco  $E_g$  para o AlAs *bulk*. De fato, sem as correções relativísticas encontramos o máximo de  $E_g$  do GaAs em 2,1 eV, próximo de um valor de CUT de 3,8 unidades atômicas (a.u.), enquanto que com as correções relativísticas encontramos o máximo, para o mesmo CUT, de 1,6 eV. muito mais próximo do valor experimental de 1,52 eV [7]. Usando o mesmo pseudopotencial As-05 $p$  para o cálculo do AlAs nós obtivemos 2,48 eV para  $E_g$ , um pouco mais alto que o valor



**Figura 3.5:** Comportamento do *bandgap* do GaAs (AlAs) em função do raio de corte (CUT) do LDA-1/2 usado para limitar o alcance do potencial de autoenergia do As (As-05p). O valor ótimo do CUT é encontrado variacionalmente, com o máximo valor de *bandgap*. Triângulos e quadrados identificam presença ou não de correção escalar relativística (sem *spin*-órbita), respectivamente, aplicada aos pseudopotenciais. as linhas representam apenas guias para os olhos.

experimental de 2,23 eV [7]. Vale mencionar que a correção LDA-1/2 é aplicada ao mesmo pseudopotencial ao longo da heterojunção, e o valor de CUT não deve mudar significativamente do GaAs para o AlAs, como mostrado na Ref. [2] e confirmado em nosso estudo. Os  $E_g$ s calculados podem ser ainda melhorados se considerarmos as energias de interações *spin*-órbita (SO) (não incluídas explicitamente em nossas simulações) que aumentariam os VBMs do GaAs e AlAs em  $\sim 0,11$  eV, resultando em  $E_g$ s de  $\sim 1,49$  eV e  $\sim 2,37$  eV, respectivamente. A Tabela 3.4 mostra o resumo dos valores encontrados para  $E_g$ s do AlAs e GaAs calculados com as aproximações LDA e LDA-1/2, bem como as constantes de rede e *bulk moduli* para ambos os materiais.

A Fig. 3.6 mostra os  $E_g$ s e BOS calculados com LDA e LDA-1/2. As bordas das bandas correspondem ao estado ocupado mais alto (HOCO) e ao estado desocupado mais baixo (LUCO), calculados projetando a densidade de estados (PDOS) em cada plano atômico ao longo da heterojunção, semelhantemente ao método de Bass *et al.* [112]. Essa abordagem é especialmente útil quando lidamos com estados de interface localizados, ou células periódicas grandes. Utilizamos uma super célula grande o suficiente de maneira a minimizar os efeitos de confinamento quânticos resultantes da dimensionalidade reduzida do sistema em cada lado

**Tabela 3.4:** Parâmetros *bulk* estruturais e eletrônicos para AlAs e GaAs. Todos os resultados foram obtidos sem considerar o efeito de acoplamento *spin*-órbita; "d" e "i" significam  $E_g$  direto e indireto, respectivamente.

	GaAs <sup>a</sup>		AlAs	
	Siesta	Exp. <sup>b</sup>	Siesta	Exp. <sup>b</sup>
a (Å)	5,654	5,653	5,636	5,661
B (GPa)	76,4	75,4	75,6	74(4)
band gap <sup>c</sup>	0,54(d)	1,52(d)	1,07(i)	2,23(i)
band gap <sup>d</sup>	1,60(d)		2,48(i)	

<sup>a</sup>Usando Ga(d) na valência.

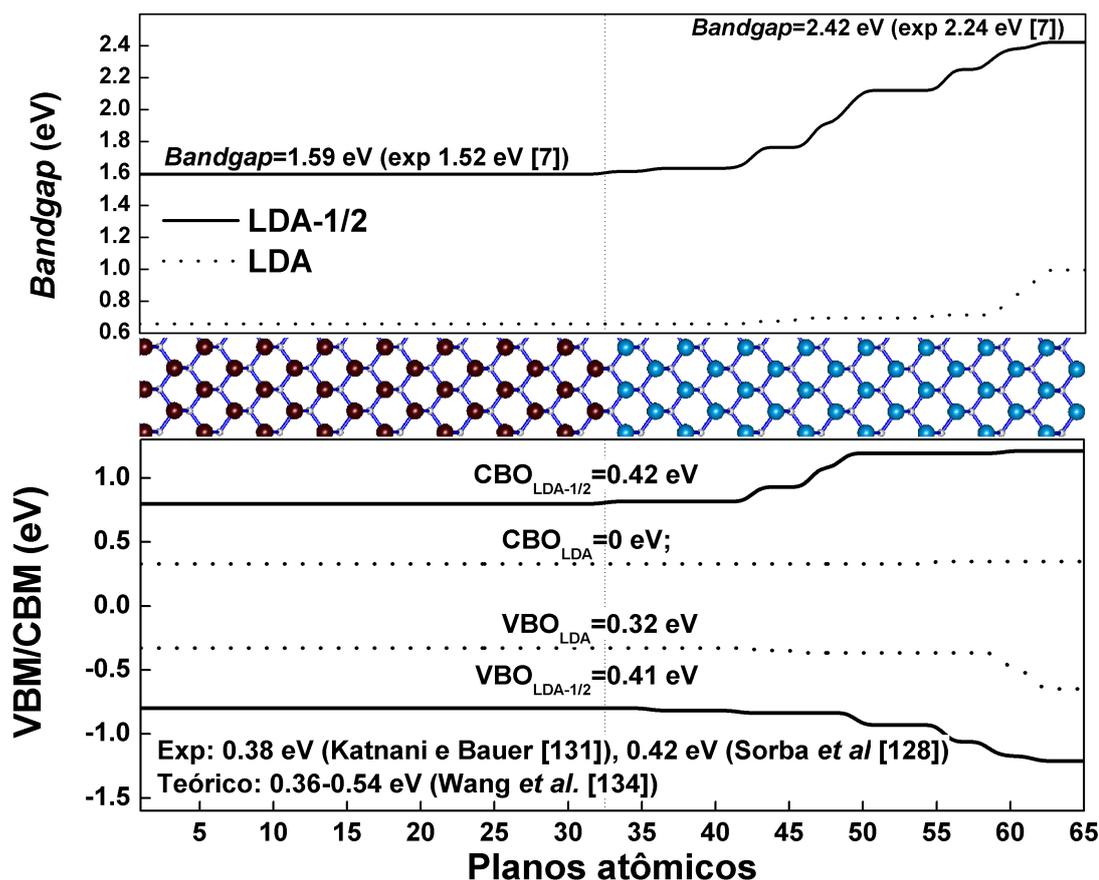
<sup>b</sup>Ref. [7]

<sup>c</sup> $E_g$ : LDA. Usando PPs com correção escalar relativística (rel).

<sup>d</sup> $E_g$ : LDA para Ga(rel), Al(rel), LDA-1/2 para As(rel)-05p, e constantes de rede experimentais.

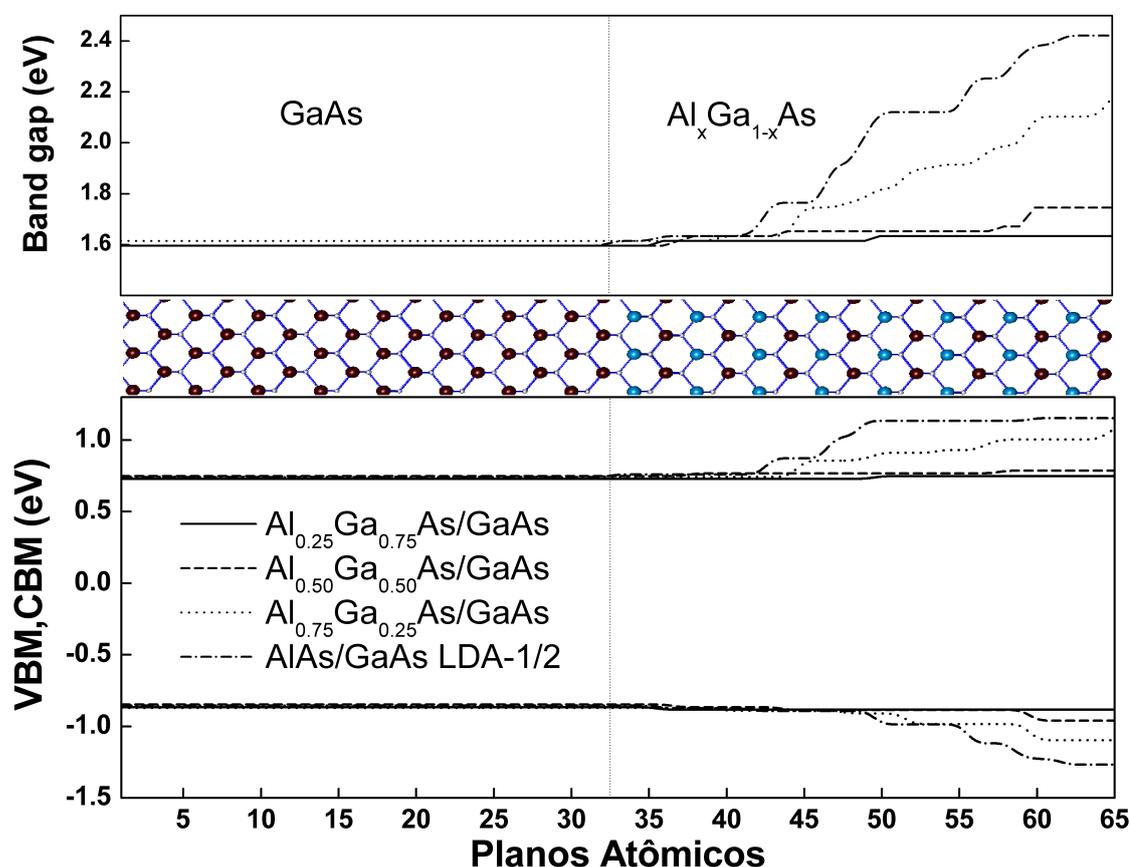
da interface. Portanto, os  $E_g$ s obtidos nas regiões centrais de cada pilha de átomos são muito próximos dos valores *bulk* correspondentes, mostrados na Tab. 3.4. O valor final do VBO calculado com LDA foi 0,32 eV, enquanto que o CBO foi aproximadamente zero. Já os resultados de LDA-1/2 foram CBO = 0,42 eV e VBO = 0,41 eV, próximo de 0,38 eV medido por Katnani e Bauer [131] e 0,42 eV medido por Sorba *et al.* [128] e na faixa de valores teóricos calculados por Wang *et al.* [134], que usou a "atomic sphere approximation" (ASA) no método "linear muffin-tin orbital" (LMTO) de cálculo de estrutura de bandas.

Em seguida, investigamos os efeitos dinâmicos das bordas das bandas com a concentração de Al, em que uma das camadas se torna uma liga de composição variada,  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , sempre começando com uma camada de AlAs em contato com o GaAs (exceto quando  $x=1$ ). Em nosso modelo, deveras simplificado, porém suficiente para analisarmos tendências, substituímos camadas de Al por Ga, já que em nosso modelo de célula unitária há apenas um Al (ou Ga) por plano. Um modelo mais completo, com variação de Al no plano, seria possível, mas nosso objetivo não é cobrir todas as possibilidades de ligas, tampouco analisar qual a liga mais provável, mas apenas analisar se o LDA-1/2 conserva algumas tendências de transições de  $E_g$  direto-indireto relatadas experimentalmente. Variamos a concentração de Al no filme de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  com  $x = 0,0$ ,  $x = 0,25$  (arranjo  $L1_2$ ),  $x = 0,50$  ( $L1_0$ ), e  $x = 0,75$  ( $L1_2$ ).



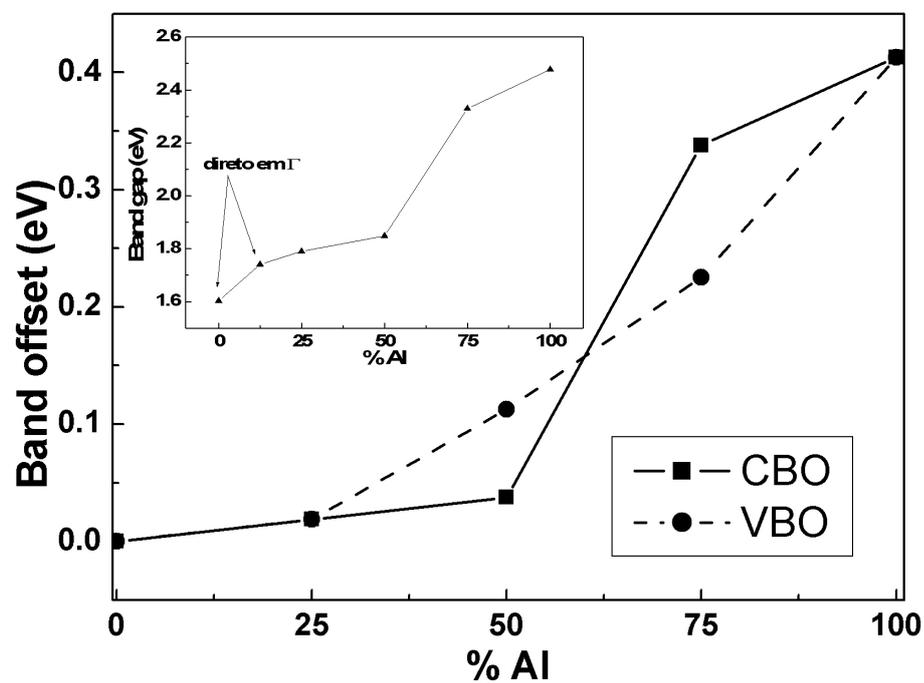
**Figura 3.6:** Acima: *Bandgaps* LDA (pontilhado) e LDA-1/2 (sólido) ao longo da heteroestrutura AlAs/GaAs; centro: modelo de heteroestrutura com GaAs à esquerda e AlAs à direita; abaixo: Máximo da banda de valência (VBM) e mínimo da banda de condução (CBM) LDA (pontilhado) e LDA-1/2 (sólido) ao longo da interface, com referência no centro do *bandgap*. Os *band offsets* de condução e valência (CBO/VBO) são indicados. Em todos os casos, a correção de autoenergia foi aplicada apenas ao orbital As *p*. A linha vertical indica a interface física. A distância entre dois planos atômicos é de aproximadamente 1,4 Å.

Mantivemos os átomos fixos (e os vetores de rede do GaAs), sem relaxação, já que o impacto de relaxar posições atômicas seria muito pequeno devido pelo fato de os materiais terem constantes de rede semelhantes.



**Figura 3.7:** Acima: Band gaps LDA-1/2 ao longo da heteroestrutura  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  para diferentes concentrações de Al (ponto-tracejada:  $x=100\%$ ; pontilhada:  $x=75\%$ ; tracejada:  $x=50\%$ ; sólida:  $x=25\%$ ); centro: modelo de heteroestrutura com GaAs à esquerda e  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  à direita; abaixo: Máximo (ou topo) da banda de valência (VBM) e mínimo (ou fundo) da banda de condução (CBM) para o LDA-1/2 ao longo da heteroestrutura  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  para diferentes concentrações de Al (os estilos de linha têm o mesmo significado que na figura de cima). Em todos os casos, a correção de autoenergia foi aplicada apenas ao orbital As  $p$ . A linha vertical indica a interface física. A distância entre dois planos atômicos é de aproximadamente 1,4 Å.

A Figura 3.7 mostra a variação de  $E_g$  nas interfaces  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ , bem como as bordas das bandas em torno de  $E_g$  ao longo da estrutura para diferentes concentrações de Al. Note que a dinâmica da banda de valência de GaAs para  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  é muito mais suave do que a borda da condução. De fato, observando o gráfico percebemos que para todas as concentrações de Al calculadas, a região de transição ocorre entre 7-10 Å e  $\sim 20$  Å afastada da interface



**Figura 3.8:** *band offsets* de condução e valência CBO/VBO calculados com LDA-1/2 para a interface  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  e diferentes concentrações de Al no GaAs. Linhas conectando os símbolos servem como guias para os olhos. Inserção: *bandgaps Bulk* para o  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  como função da concentração de Al.

física, respectivamente. A transição semelhante a degraus deve-se à característica numérica de que a alteração na energia se dá plano a plano, de maneira não linear, e com uma certa precisão limitada pelos cálculos de PDOS (realizados com um alargamento gaussiano em torno dos autovalores na soma nos pontos  $k$  em torno das bordas de  $E_g$ ). Desse modo, um número variável (e dependente do tipo de estrutura) de planos é necessário para que o valor de PDOS total naquele plano varie de uma quantidade decimal notável graficamente, fazendo com que o efeito visual no cálculo atomístico se assemelhe aos degraus.

A Figure 3.8 resume nossos resultados de BOS em função da concentração de Al,  $x$ . Um ajuste linear resulta em  $VBO = 0,34x$ , em acordo com Ji *et al.* [140]. No entanto, um ajuste quadrático descreve melhor nossos resultados, resultando em um  $VBO = 0,41x^2$ . É possível que o desvio do comportamento linear seja devido à simplicidade de nosso modelo. A inserção da Fig. 3.8 mostra o crescimento de  $E_g$  conforme varia a concentração de Al e Ga na liga *bulk*. Com esse cálculo queremos mostrar que o LDA-1/2 não apenas desloca os extremos das bandas, mas a estrutura de bandas como um todo. Encontramos a transição de *band gap* direto para indireto entre 12,5 e 25% de concentração de Al, o que é um valor abaixo do encontrado experimentalmente (38-45%) [83,120,129]. Novamente, o desacordo entre nossos resultados e os experimentais é possivelmente devido aos modelos de interfaces de ligas adotados, o que clama por um estudo atomístico mais detalhado e completo da formação de tais interfaces.

## 3.3 AlN/GaN

### 3.3.1 Introdução

Desde a década de 1990 houve um aumento no interesse pelos nitretos semicondutores, sendo as dúvidas principais sobre sua viabilidade comercial sendo sanadas com o desenvolvimento das técnicas de crescimento epitaxial e do entendimento do papel importante dos defeitos em tais estruturas. A maior parte do interesse em nitretos gira em torno de duas aplicações principais, que são a optoeletrônica de comprimentos de onda curtos, e a eletrônica de alta potência e alta temperatura [141].

No campo da optoeletrônica, as transições entre sub-bandas (ISBT) são transições ópticas ressonantes entre estados confinados de heteroestruturas semicondutoras [142]. Tais transições podem acontecer na banda de condução ou na de valência. ISBT são a base de aplicações optoeletrônicas como detectores de infra-vermelho baseados em barreiras quânticas e LASERs de heteroestruturas. Devido aos largos  $E_g$ s e offsets entre AlN e GaN, esse grupo de semicondutores torna possíveis ISBT na faixa espectral de 1,3-1,5  $\mu\text{m}$ , importante tecnologicamente. Além disso, dispositivos ópticos necessitam de mecanismos de relaxação ultra-rápidos. Nesse contexto, materiais com a propriedade de ISBT estão sendo utilizados no desenvolvimento dos dispositivos para redes de comunicações baseadas em fibras ópticas.

Materiais com CBOs largos possibilitam a ocorrência de ISBT em comprimentos de ondas relativamente pequenos. Os nitretos como InN, AlN e GaN formam entre si interfaces que apresentam largos CBOs, possibilitando aplicações em fotodetectores de infravermelho, ou LASERs de heteroestrutura (QCL) para operação em frequências de telecomunicações [143]. Particularmente, o BOS entre AlN e GaN permite ISBT de comprimento de onda curto e amplamente ajustável em estruturas quânticas mais simples [144, 145]. ISBT a 1,55  $\mu\text{m}$  ou menores já foram demonstradas com heteroestruturas de AlN/GaN crescidas como heteroestruturas em MBE e sua utilidade em aplicações ópticas foram observadas [144–146].

No entanto, os nitretos do grupo III cristalizam na estrutura *wurtzite* ( $P6_3/m$ ). Esta estrutura acarreta desvantagens importantes: (i) a estrutura hexagonal apresenta polarização interna ao longo do seu eixo  $c$ , devido à sua baixa simetria cristalina, mesmo em equilíbrio; (ii) devido à diferença de parâmetros de rede entre os nitretos semicondutores, e também ao fato das heteroestruturas de nitretos serem crescidas na direção (0001), a polarização macroscópica em uma heteroestrutura de nitretos crescida epitaxialmente apresentará um termo piezoelétrico, o que degrada aplicações optoeletrônicas, prejudicando o ajuste das energias de

ISBT em heteroestruturas de poços quânticos. Como consequência, constantes piezoelétricas muito grandes resultam em grandes polarizações mesmo com tensionamentos pequenos. Uma solução é o crescimento de semicondutores cúbicos não-polares metaestáveis do grupo III sem campos de polarização espontânea [147], como GaN e AlN, permitindo a fabricação de heteroestruturas mais complexas com várias barreiras quânticas, o que é ideal para sistemas LASER de heteroestruturas.

Nesta seção calculamos os BOS e  $E_g$ s da interface *zincblende* de AlN/GaN, de modo a comparar com valores experimentais recentes de Mietze *et al.* [36], onde foram construídas as interfaces em MBE assistida por plasma (PAMBE) e determinados CBO e VBO experimentalmente, e também teoricamente por métodos *ab initio* e correções de  $E_g$  por GW e métodos híbridos.

A dinâmica de elétrons em LASERs de heteroestruturas baseados em ISBT restringe a energia máxima da transição do LASER em aproximadamente metade do valor do CBO. A energia da ISBT depende somente do CBO entre as bandas dos materiais do poço e barreira [36].

### 3.3.2 Métodos

Utilizamos a estrutura *zincblende* de AlN e GaN para construir os filmes finos de 52 planos cada. Nossa supercélula contém 208 átomos com a direção (001) orientada ortogonalmente ao plano da interface e vetores de rede  $a = 3,196 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,196 \text{ \AA}$  e  $c = 224,791 \text{ \AA}$ , sendo os valores no plano a constante de rede experimental do GaN [7,36]. Contidas na dimensão  $c$  (fora do plano) estão as espessuras de  $117,52 \text{ \AA}$  e  $107,27 \text{ \AA}$  de GaN e AlN, respectivamente. Tais dimensões são compatíveis com as amostras caracterizadas no experimento da Ref. [36], com espessuras de AlN entre 1,3 e 1,7 nm, e de GaN entre 2,0 e 2,5 nm, sendo que nossa espessura de GaN foi verificada como sendo suficiente para recuperar o *bandgap bulk* do GaN, com uma diferença menor que 0,1 eV. O filme de AlN foi construído a partir da célula unitária tensionada no plano até a constante de rede experimental do GaN e com a constante de rede fora do plano ajustada à equação de Murnaghan, com dimensões finais  $a_{\parallel}=3,196 \text{ \AA}$ ,  $a_{\parallel}=3,196 \text{ \AA}$  e  $a_{\perp}=4,126 \text{ \AA}$ . Toda a simulação foi feita com o VASP-PAW [58,148]. A configuração eletrônica considerada para o Ga inclui os elétrons do nível  $d$  na valência nos pseudopotenciais PAW [56]. Para convergir para as posições atômicas relaxadas, utilizamos uma malha de 4x4x1 pontos na zona de Brillouin. A espessura do filme de GaN foi mantida fixa, bem como os vetores de rede otimizados, com as posições atômicas livres para relaxar dentro da célula unitária, particularmente na interface.

Tal procedimento é necessário para garantir autoconsistência nas densidades de cargas perto da interface a partir de distâncias bem convergidas entre as camadas. Uma malha mais refinada de 10x10x1 foi usada na convergência das funções de onda e cálculos de DOS. A energia de corte da expansão dos orbitais em ondas planas foi mantida em 282,8 eV. Todas as simulações de relaxação foram feitas com LDA de Perdew-Zunger [26] com as densidades do gás de elétrons livres de Ceperley e Alder [52]. Como os valores de  $E_g$  dependem da escolha do funcional de troca-correlação, para corrigir os cálculos de  $E_g$ s utilizamos o LDA-1/2 com o pseudopotencial do N perturbado em  $p$  (N-05p), já que a banda de valência é basicamente formada por elétrons  $p$  do nitrogênio. É possível otimizar também pela banda de condução, formada por elétrons Ga(d) e Al(s) segundo a Eq. 2.64, considerando a autoenergia da condução  $S_c$ . No entanto, a diferença se mostrou desprezível para os nitretos considerados e trabalhamos apenas com perturbação em  $N(p)$ , como descrevemos adiante.

### 3.3.3 Resultados

Os *bandgaps* ( $E_g$ ) experimentais do GaN e AlN cúbicos são de 3,17 eV (300 K), direto ( $\Gamma - \Gamma$ ) [149] e 5,3 eV (300 K), indireto ( $\Gamma - X$ ) [7]. Para os semicondutores *bulk* calculados, obtivemos com LDA 1,69 eV e 3,22 eV para o GaN e AlN, respectivamente,  $\approx 50\%$  e  $39\%$  menores que os valores experimentais respectivos.

Com a aplicação do LDA-1/2 otimizamos o valor de CUT em 2,9 a.u., trazendo os  $E_g$ s dos nitretos para muito próximos dos valores experimentais. Os valores finais de  $E_g$ s com LDA-1/2 foram calculados usando constantes de rede experimentais. Para o GaN,  $E_g = 3,39$  eV, direto em  $\Gamma$ . Para o AlN, obtivemos  $E_g = 5,88$  eV.

Para a heteroestrutura, construímos uma supercélula suficientemente grande para que os valores de  $E_g$  *bulk* sejam atingidos dentro de cada camada, eliminando possíveis efeitos de confinamento quântico nos valores finais de BOS. Rotulamos de  $E_g^{het}$  os valores de  $E_g$  dentro da heteroestrutura, e  $E_g^{str}$  os valores de  $E_g$  tensionados (para o caso AlN). Os resultados são mostrados na Tabela 3.5.

Notamos a excelente concordância dos resultados LDA-1/2 com os  $E_g$ s experimentais, cuja obtenção foi realizada com grande precisão [36]. A razão CBO:VBO experimental é 74(5):26(5) [149], quando conseguimos  $\approx 74,6:25,2$  com o LDA-1/2. Como trata-se de uma interface entre dois semicondutores de mesmo ânion, espera-se que o VBO seja menor, em módulo, que o CBO. Os valores de VBO LDA e LDA-1/2 são muito parecidos, 0,47 contra 0,53 eV, respectivamente.

**Tabela 3.5:** *Bandgaps* ( $E_g$ ) *bulk*, *bulk* tensionados (*str*) e na heteroestrutura (*het*), em eV. Os valores dos *band offsets* de condução (CBO) e valência (VBO) também são mostrados, todos em eV.

$E_g$ (eV)	LDA	LDA-1/2	<i>GW</i> [36]	Exp. [7, 36]
bulk AlN	3,22	5,88	5,61 <sup>1</sup> ;5,71 <sup>2</sup>	5,3 ( $\Gamma - X$ )
<i>str</i> AlN	2,81	5,49		
<i>het</i> AlN	2,75	5,40		
bulk GaN	1,69	3,39	3,46 <sup>1</sup> ;2,95 <sup>2</sup>	3,3
<i>str</i> GaN	-	-	-	-
<i>het</i> GaN	1,63	3,30		
CBO	0,65	1,57	0,98 <sup>2</sup>	1,4(1) [36]
VBO	0,47	0,53	0,91 <sup>2</sup>	0,5(1) [36]

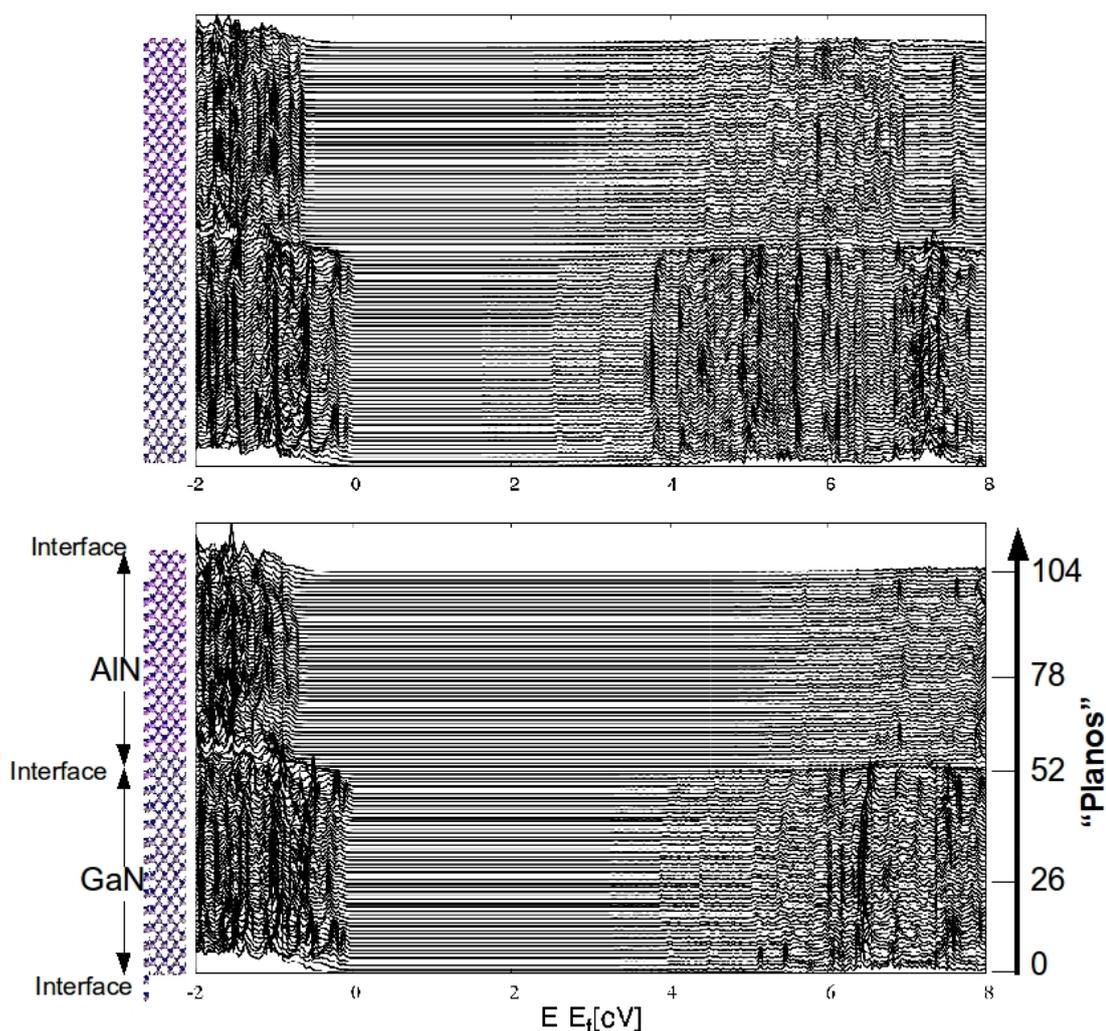
<sup>1</sup> LDA+GW

<sup>2</sup> LDA+ $G_0W_0$

A correção maior se deu na condução, onde encontramos para o CBO 0,65 eV contra 1,57 eV para LDA e LDA-1/2, respectivamente, sendo o valor LDA-1/2 em bom acordo com experimento recente [36], que relata um CBO de 1,4(1) eV para a mesma interface com o mesmo substrato, com o filme de AlN variando entre 13 e 17 Å, e o de GaN entre 20 e 25 Å, sempre com uma camada *buffer* de GaN de espessura variada [36].

A Figura 3.9 mostra em 2D a região em torno do  $E_g$  da heteroestrutura com PDOS de cada um dos 104 planos (que compreende um par cátion-ânion) ao longo da interface no sentido GaN  $\rightarrow$  AlN. Cada PDOS está deslocada da outra para melhor clareza de detalhes da transição. A figura superior mostra a transição da PDOS para o caso LDA e, abaixo, para o LDA-1/2. À esquerda de cada figura, o modelo atômico representando a interface, com o GaN abaixo do AlN, com as linhas de PDOS correspondendo aos planos dos modelos. O substrato é o GaN. As regiões de contraste mais escuro representam maiores sobreposições das curvas subjacentes. Vê-se que próximo à banda de condução as densidades de estados são nitidamente mais tênues (menor sobreposição) que na região de valência, o que cria uma maior dificuldade para detectar-se a região limítrofe com precisão. O procedimento que tomamos aqui foi eliminar ruídos numéricos e coincidir o autovalor da condução com a linha de fronteira encontrada para a transição  $E_g$ /condução, estabelecendo um corte para o número de estados (por volume) entre o meio do *bandgap* e a borda (de valência ou condução), que é ajustado impondo a melhor

aproximação possível do *bandgap* na heteroestrutura para o *bandgap bulk*.



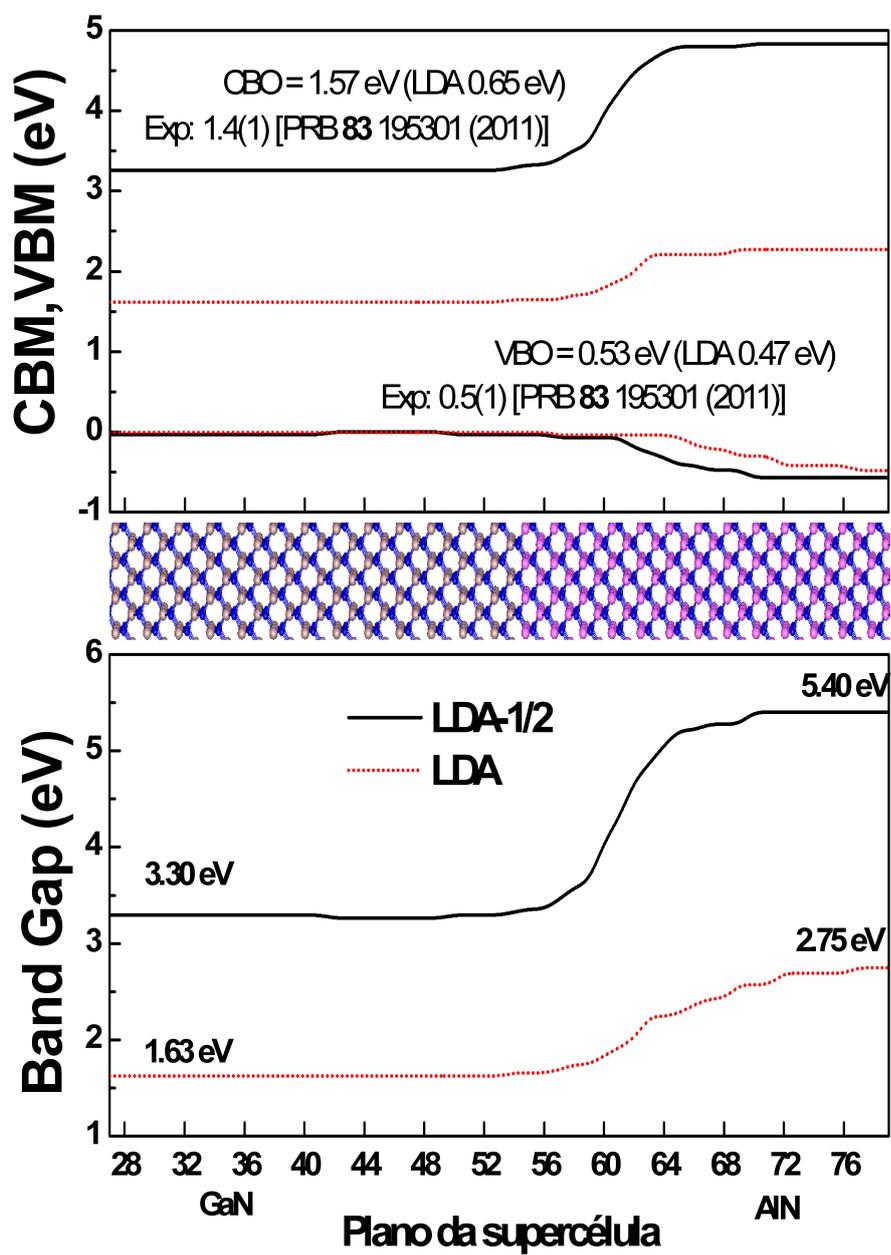
**Figura 3.9:** Densidade de estados LDA (acima) e LDA-1/2 (abaixo), projetada plano a plano da interface AlN/GaN. O modelo à esquerda representa a interface correspondente, com o GaN abaixo (substrato) e o AlN como filme epitaxial.

A Figura 3.10 mostra uma tradução ou resumo das informações da Figura 3.9 tomando somente os pontos limítrofes do  $E_g$ . Acima, a transição das bordas das bandas de valência e condução (CBM, VBM) ao longo da interface. Nota-se que a transição dá-se dentro da camada de AlN, o que é comum acontecer em casos de dois semicondutores com constantes dielétricas diferentes. A exemplo do que aconteceu com as interfaces Si/SiO<sub>2</sub> e AlAs/GaAs, a convergência da transição do  $E_g$  dá-se da interface para o lado do material de constante dielétrica menor, nos casos citados o AlN, o SiO<sub>2</sub> e o AlAs. Notamos que tanto o LDA quanto o LDA-1/2 predizem corretamente o tipo de interface (tipo I). A diferença de VBO LDA e LDA-1/2 é pequena

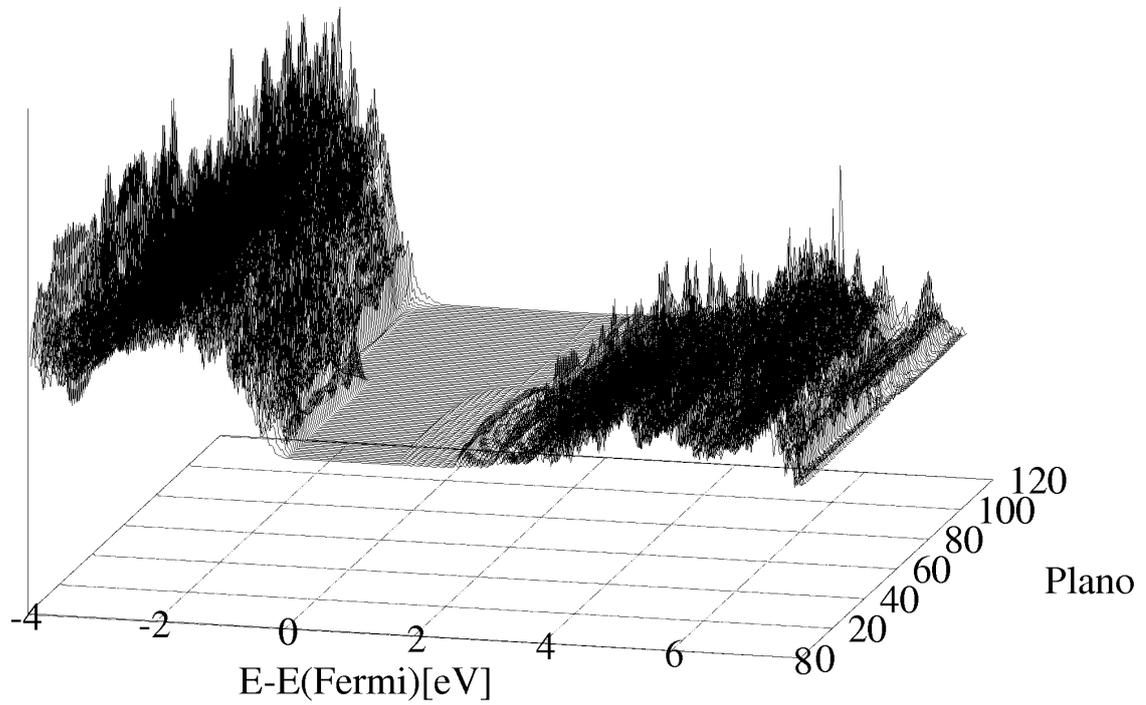
(60 meV), mas a correção em CBO é muito relevante, uma diferença de quase 1 eV. Abaixo, o gráfico mostra a transição de CBM-VBM ao longo da interface. O valor convergido de  $E_g$  LDA-1/2 ( $E_g^{het}$ ) do GaN, 3,30 eV, está bem próximo do valor encontrado com LDA-1/2 para o GaN *bulk*, 3,39 eV, o que mostra que os efeitos de confinamento quântico que possivelmente aumentariam  $E_g$  estão minimizados com o tamanho escolhido para o modelo. Já o lado do AlN apresenta um  $E_g$  LDA-1/2 convergido de 5,40 eV, um pouco abaixo do valor do AlN *bulk* já que a constante de rede do AlN (4,38 Å [150] contra 4,52 Å do GaN) é menor que a do GaN, mas que pode ser bem comparado com o valor obtido com a estrutura tensionada com a constante de rede (no plano) do GaN, 5,49 eV, o que também demonstra que a espessura do filme de AlN é suficientemente grande para evitar efeitos de confinamento quântico.

A Figura 3.11 mostra em detalhes como ocorre a transição nas bordas do  $E_g$  ao longo dos 104 planos da supercélula a partir das densidades de estados totais de cada plano. Nota-se a borda da banda de valência bem definida, enquanto que na condução existe uma cauda grande de DOS. Para melhor investigar as contribuições de cada estado ( $s$ ,  $p$ ,  $d$ ) nas bordas do  $E_g$ , separamos na Figura 3.12 as PDOS de cada subnível. Nas colunas da esquerda e direita separamos as contribuições  $s$ ,  $p$  e  $d$  correspondentes aos cálculos LDA e LDA-1/2, respectivamente. Nota-se a contribuição dos níveis  $p$  na banda de valência, e níveis  $s$  e  $d$  na condução dos lados do AlN e GaN, respectivamente, o que justifica a escolha do orbital  $N(p)$  como o portador de correções LDA-1/2. Nas Figuras 3.12(e) e 3.12(f) notamos uma distribuição aproximadamente igual de estados  $d$  de valência e condução do GaN, e obviamente sua ausência completa no lado do AlN.

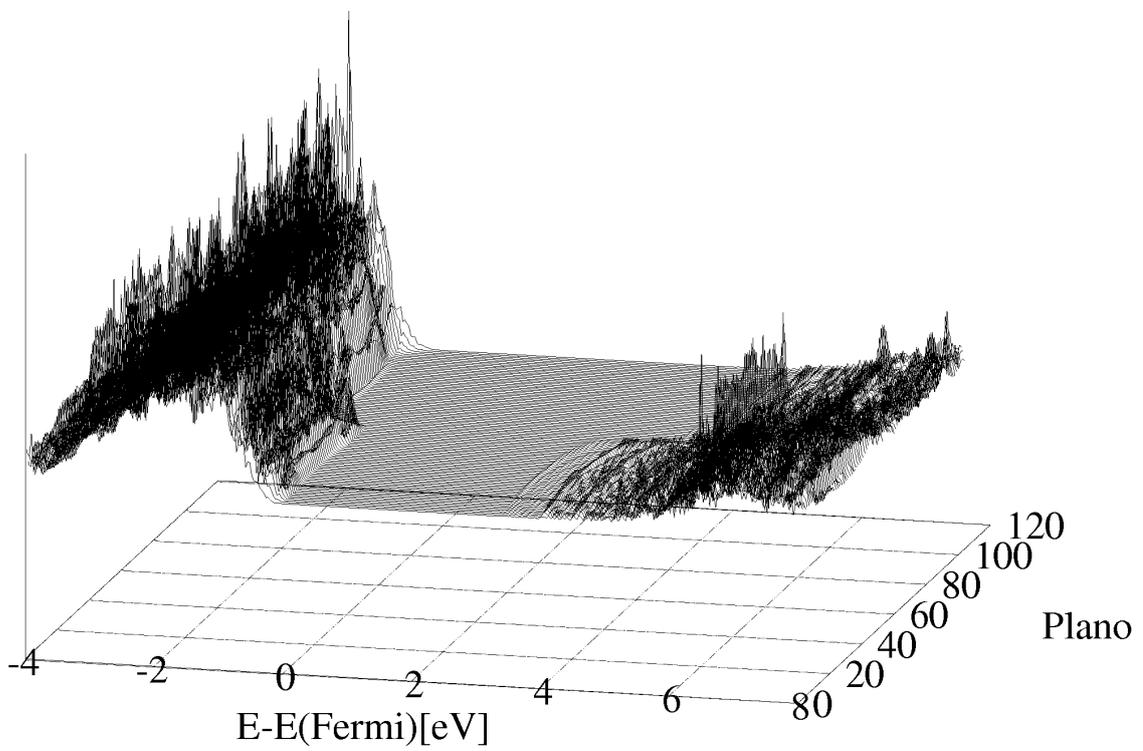
De maneira análoga à feita anteriormente, a Figura 3.13 representa um resumo do que ocorre no entorno do  $E_g$  na Figura 3.12. Aqui mostramos a transição de CBM, VBM e  $E_g$  ao longo da interface AlN/GaN de 104 planos, com LDA e LDA-1/2 e separadamente para cada orbital. Notamos que do lado do GaN as linhas que representam as transições do  $E_g$   $s$  (vermelhas) e  $p$  (azuis) praticamente coincidem com as linhas obtidas dos PDOS totais ( $s+p+d$ , pretas). No entanto, na região de transição, entre os planos 56 e 72, as linhas dos níveis  $p$  (azuis) quase coincidem com as linhas pretas, tanto para o LDA quanto para o LDA-1/2, sendo as linhas vermelhas mais afastadas nessa região, o que pode ser explicado observando-se a transição do topo da banda de valência, onde a linha vermelha do  $s$  tem energia um pouco mais baixa, fazendo com que o  $E_g$   $s$  seja um pouco maior. Já na banda de condução, as três linhas praticamente coincidem. Além disso, os níveis  $s$  convergem para um patamar constante mais rapidamente que os níveis mais dispersivos  $p$ .



**Figura 3.10:** (a) Variações das bordas das bandas de valência e de condução ao longo da estrutura, no sentido do GaN para o AlN, com referência em energia no topo da valência; (b) variação do *band gap* da mesma maneira descrita em (a). Linhas sólidas pretas representam o LDA-1/2; linhas pontilhadas vermelhas representam o LDA.

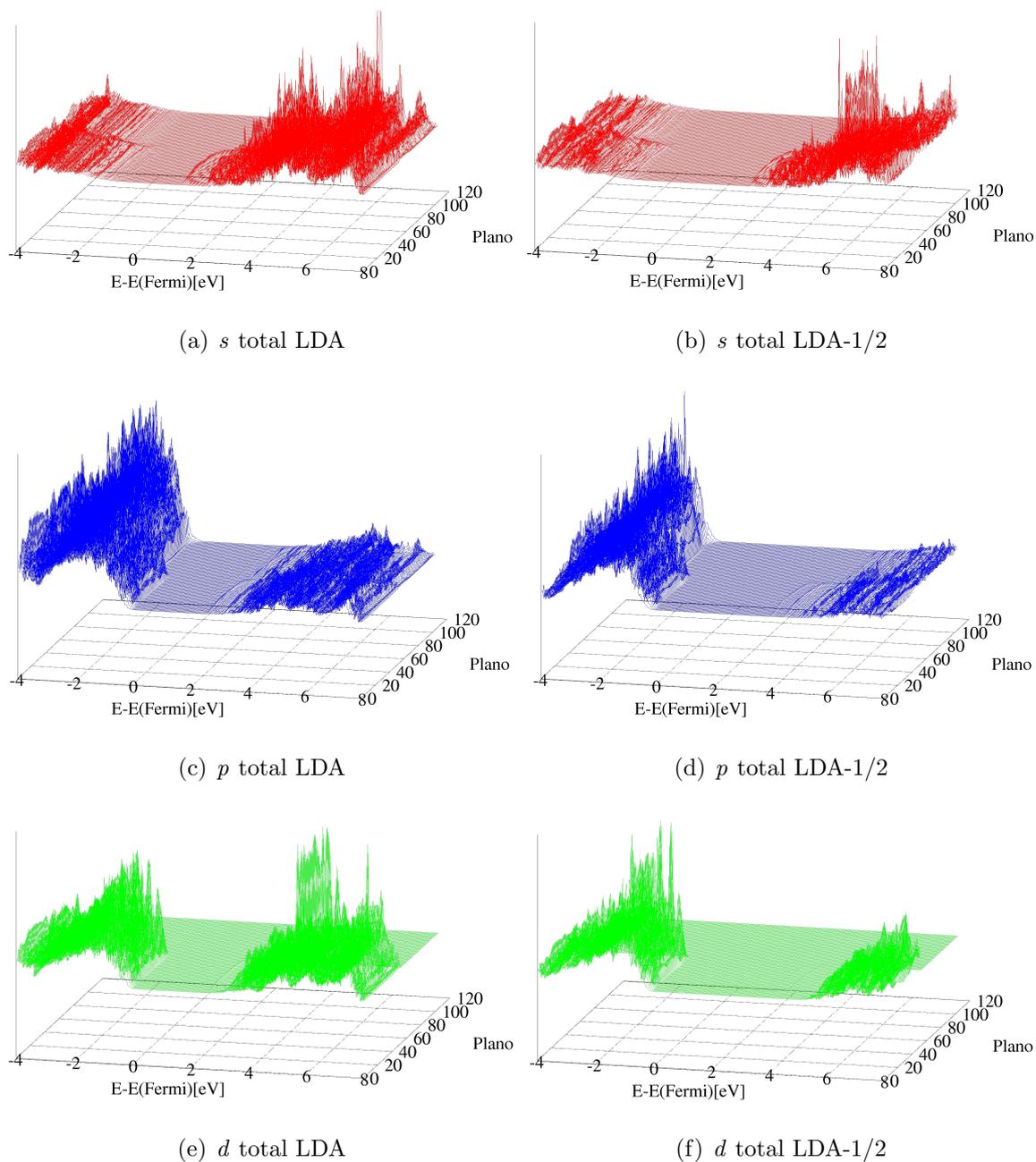


(a) Densidade de estados projetada LDA

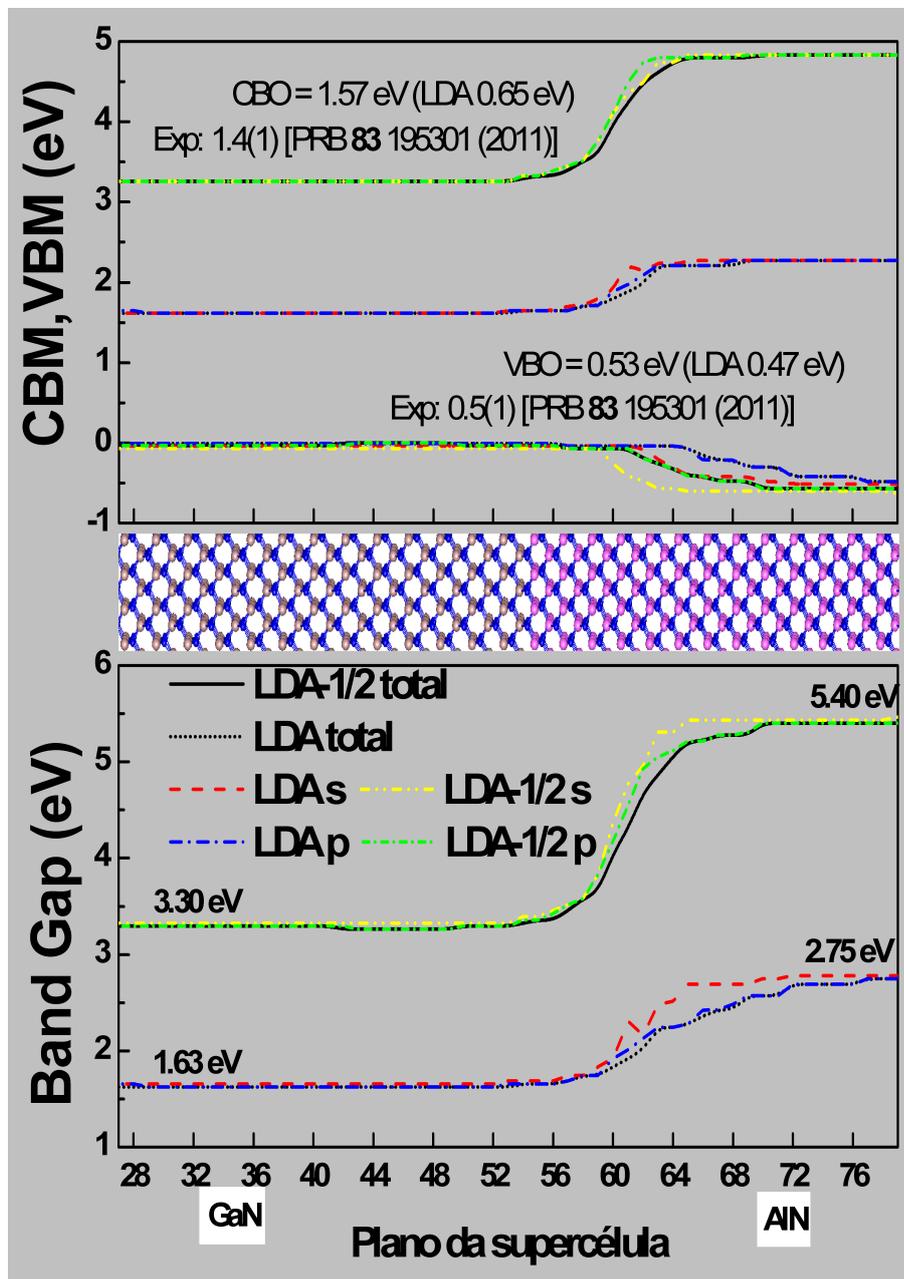


(b) Densidade de estados projetada LDA-1/2

**Figura 3.11:** Densidade de estados projetada em cada plano: (a) LDA (b) LDA-1/2.



**Figura 3.12:** Densidade de estados projetada em cada plano, por orbital: (a),(b) PDOS total - orbitais  $s$  LDA e LDA-1/2; (c),(d) PDOS total - orbitais  $p$  LDA e LDA-1/2; (e),(f) PDOS total - orbitais  $d$  LDA e LDA-1/2.



**Figura 3.13:** (a) Variações das bordas das bandas de valência e de condução ao longo da estrutura, no sentido do GaN para o AlN, separada por orbitais  $s$ ,  $p$  e  $d$ . Referência em energia no topo da banda de valência; (b) variação do *band gap* da mesma maneira descrita em (a). Linhas sólidas pretas representam o LDA-1/2; linhas pontilhadas vermelhas representam o LDA.

## 3.4 Interface CdSe/CdTe

### 3.4.1 Introdução

Energia é o grande desafio para as próximas décadas, já que as emissões de CO<sub>2</sub> pela queima de combustíveis fósseis têm aumentado, com efeitos estufa antropogênicos associados. Uma alternativa para o pouco eficiente silício são materiais fotovoltaicos nanoestruturados, como filmes finos, fios e pontos quânticos, que melhoram a eficiência da captação e conversão de energia solar [151–153]. Com os crescentes avanços nas técnicas de fabricação de nanoestruturas em estado sólido [154,155], as técnicas de simulação participam de maneira importante à medida que os sistemas aproximam-se da escala atômica. Nesse sentido, a DFT-LDA tem sido a principal ferramenta teórica em simulações desse tipo em nanoestruturas [44], com a necessidade de entender e prever os *band offsets* (BOS) de materiais fotovoltaicos. A falha inerente à DFT-LDA é um enorme impedimento para o estudo de novos materiais fotovoltaicos, potencialmente eficientes [156], que ainda não são caracterizados ou otimizados. Metodologias para melhorar a descrição de estados excitados foram utilizadas no sistema fotovoltaico CdSe/CdTe [157]. Nesta seção mostramos como o LDA-1/2 lida com este problema particular de interface fotovoltaica e prevê o seu BOS característico. Modelamos os semicondutores II-VI CdSe e CdTe na estrutura *wurtzite* (wz, P6<sub>3</sub>mc) em uma supercélula para calcular os *bandgaps* e offsets. Este arranjo foi motivado por aplicações desse sistema em nanofios casca/núcleo, na direção (1000) do eixo do nanofio [158], ainda que diferenças existam do *bandgap* em função da direção de crescimento e tensionamento em sistemas *bulk* e nanoestruturas [156]. Para filmes suficientemente finos, heteroestruturas com descasamento de parâmetros de rede podem ser crescidas sem defeitos de desajuste, como primeiramente estudados por Matthews e Blakeslee [159]. Como a diferença entre parâmetros de rede em nossas interfaces é de aproximadamente 6,4 % (que difere de certa maneira da interface hexagonal encontrada em nanofios muito finos [156]), a aproximação de sistema livre de defeitos é somente realística para filmes com algumas camadas atômicas de espessura [160], que é o caso em nosso estudo. Para enriquecer as discussões, também analisamos o impacto de efeitos de *spin-órbita* com LDA e LDA-1/2 em CdSe e CdTe *bulks* e *bulks* tensionados, bem como suas possíveis implicações em BOS.

### 3.4.2 Métodos

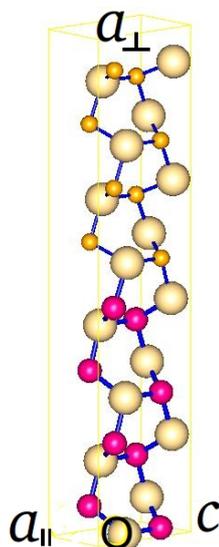
Realizamos simulações usando DFT para energias totais e estrutura eletrônica, dentro da aproximação LDA [52]. Para a descrição da interação elétron-núcleo usamos pseudopotenciais de caroço congelado da técnica *projector augmented-wave* (PAW) [60], como implementados no código VASP [148]. O corte em energia aplicado à expansão em ondas planas foi de 274 eV. As integrais no espaço recíproco foram aproximadas por somas sobre uma malha especial na parte irreduzível da zona de Brillouin criada com a técnica de Monkhorst-Pack (MP) [62]. Para cálculos de *bulk* e filme usamos malhas de 9x9x9 e 9x9x1 pontos  $k$ 's, respectivamente, ambas incluindo o ponto Gama, e uma malha mais densa de 12x12x1 pontos  $k$ 's para cálculos de densidades de estados. Para obter as separações nas bandas no topo da valência (VBM) de cada material *bulk*, calculamos as interações *spin*-órbita (SO) explicitamente, tornando a energia dependente da direção do momento magnético. Como mostrado abaixo, a interação de SO é importante para o cálculo de  $E_g$  pois introduz uma separação no topo da banda de valência no centro da zona de Brillouin. A esta separação reservamos o símbolo  $\Delta_{SO}$ . A SO foi introduzida em nossos cálculos de filmes *a posteriori* como um deslocamento rígido das energias de topo de banda de valência, com os valores de  $\Delta_{SO}$  calculados nos *bulks*.

Os parâmetros de rede calculados são mostrados na Tab. 3.6, estando dentro de 1,3% e 1,4% (1,1% e 1,0%) dos valores experimentais dos parâmetros de rede  $a$  ( $c$ ) da wz-CdTe e wz-CdSe, respectivamente - que são valores tipicamente encontrados em cálculos LDA.

Cada supercélula de *wurtzite* foi construída com vetores ortogonais. Dessa maneira, pudemos fazer com que o parâmetro de rede  $c$  da *wurtzite* estivesse paralelo ao plano da interface. Isto é necessário para aplicar tensionamento no material na direção  $c$ . Sabe-se da influência do tensionamento nas propriedades eletrônicas dos materiais, particularmente o tensionamento biaxial no caso de um filme crescido sobre um substrato com parâmetros de rede (no plano) diferentes (no equilíbrio) dos parâmetros do material a ser crescido. Também são relatadas na literatura alterações de  $E_g$  em nanoestruturas como fios quânticos, que ocorrem de maneira diferente do que acontece no *bulk* [156].

Em nosso estudo e para construção de nossos modelos de heteroestruturas, consideramos ora o CdSe, ora o CdTe como *substrato*. Rotulamos as heteroestruturas  $a$ -CdSe e  $a$ -CdTe, respectivamente. A Figura 3.14 mostra um esquema de supercélula usada, porém com um número menor de planos atômicos para facilitar a visualização. No plano de interface temos os parâmetros ( $a_{\parallel} = a_{substrato}$ ) e ( $c = c_{substrato}$ ), onde o rótulo *substrato* refere-se ao material em

equilíbrio (*bulk* não tensionado) na junção. Na direção perpendicular temos o  $a_{\perp}$ , que é otimizado para minimizar a energia em cada caso e, na heteroestrutura,  $a_{\perp}$  contém os parâmetros de rede de equilíbrio do substrato *mais* o otimizado do filme crescido sobre ele.



**Figura 3.14:** Esquema de supercélula mostrando a interface CdSe/CdTe. Note que a direção  $c$  da *wurtzite* é paralela ao plano de interface. Cd (marrom claro), Te (magenta) e Se (amarelo).

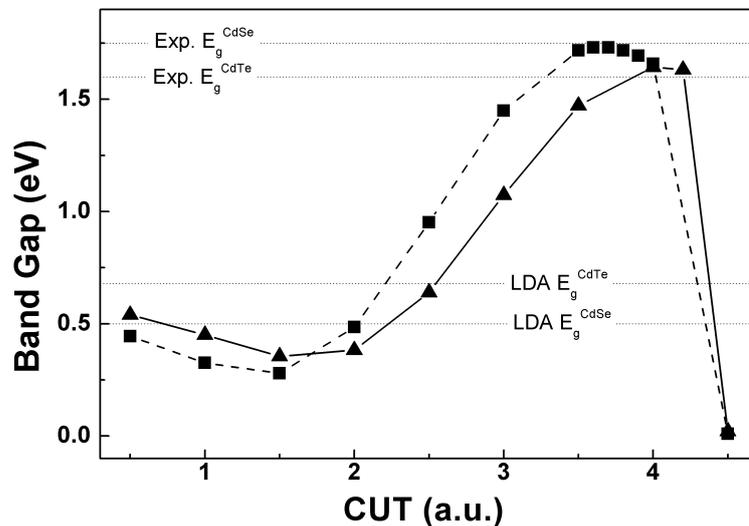
Os materiais *wurtzite bulk* apresentam parâmetros de rede ( $4,52\text{\AA}$ ,  $7,42\text{\AA}$ ) para o CdTe, e ( $4,24\text{\AA}$ ,  $6,95\text{\AA}$ ) para o CdSe. Portanto, nossas heteroestruturas foram então construídas com:

- $\{a_{\parallel}=4,24\text{\AA}; a_{\perp}=123,04\text{\AA}; c=6,95\text{\AA}\}$ , para o modelo  $a$ -CdSe;
- $\{a_{\parallel}=4,52\text{\AA}; a_{\perp}=120,69\text{\AA}; c=7,42\text{\AA}\}$ , para o modelo  $a$ -CdTe.

Para correção das propriedades de estados excitados utilizamos o LDA-1/2. Aplicamos correções somente nos orbitais  $\text{Se}(p)$  e  $\text{Te}(p)$ , com valores de CUT de 3,7 e 4,0 a.u., respectivamente. A Figura 3.15 mostra a otimização variacional do CUT para os potenciais de autoenergia do Se e Te. Todos os resultados LDA-1/2 foram obtidos com parâmetros de rede relaxados com LDA (vide Tab. 3.6), diferentemente do que temos feito em outros casos. Aqui, queremos simular materiais ainda não bem caracterizados experimentalmente.

### 3.4.3 Resultados

Fizemos simulações considerando ou não a interação de *spin*-órbita em nossos cálculos LDA e LDA-1/2. A Figura 3.16 mostra as estruturas de bandas do CdTe e CdSe obtidas com LDA e



**Figura 3.15:** Determinação variacional do CUT para ânions, usando LDA-1/2 sem considerar o acoplamento *spin*-órbita. Linhas horizontais representam valores experimentais e LDA dos bandgaps.

**Tabela 3.6:** Parâmetros de rede LDA do *bulk* em equilíbrio e do *bulk* tensionado para wz-CdSe e wz-CdTe. O rótulo *tns* LDA refere-se ao CdTe (CdSe) *bulk* tensionado com parâmetros de rede ( $a_{\parallel}$  e  $c$ ) do CdSe (CdTe). Valores experimentais foram retirados da Ref. [7].

Parâmetros de rede (Å)						
	CdTe			CdSe		
	LDA	<i>tns</i> LDA	Exp.	LDA	<i>tns</i> LDA	Exp.
$a$	4,52	4,64	4,58	4,24	4,19	4,30
$c$	7,42	6,95	7,50	6,95	7,42	7,02

LDA-1/2. Sem correções de SO, o *bandgap* direto calculado para o CdTe é 1,78 eV, consistente com cálculos GW [161]. Efeitos de SO reduzem  $E_g$  de 0,23 eV, com o novo valor de 1,55 eV em boa concordância com o resultado experimental de 1,60 eV para o CdTe [162] *wurtzite*.

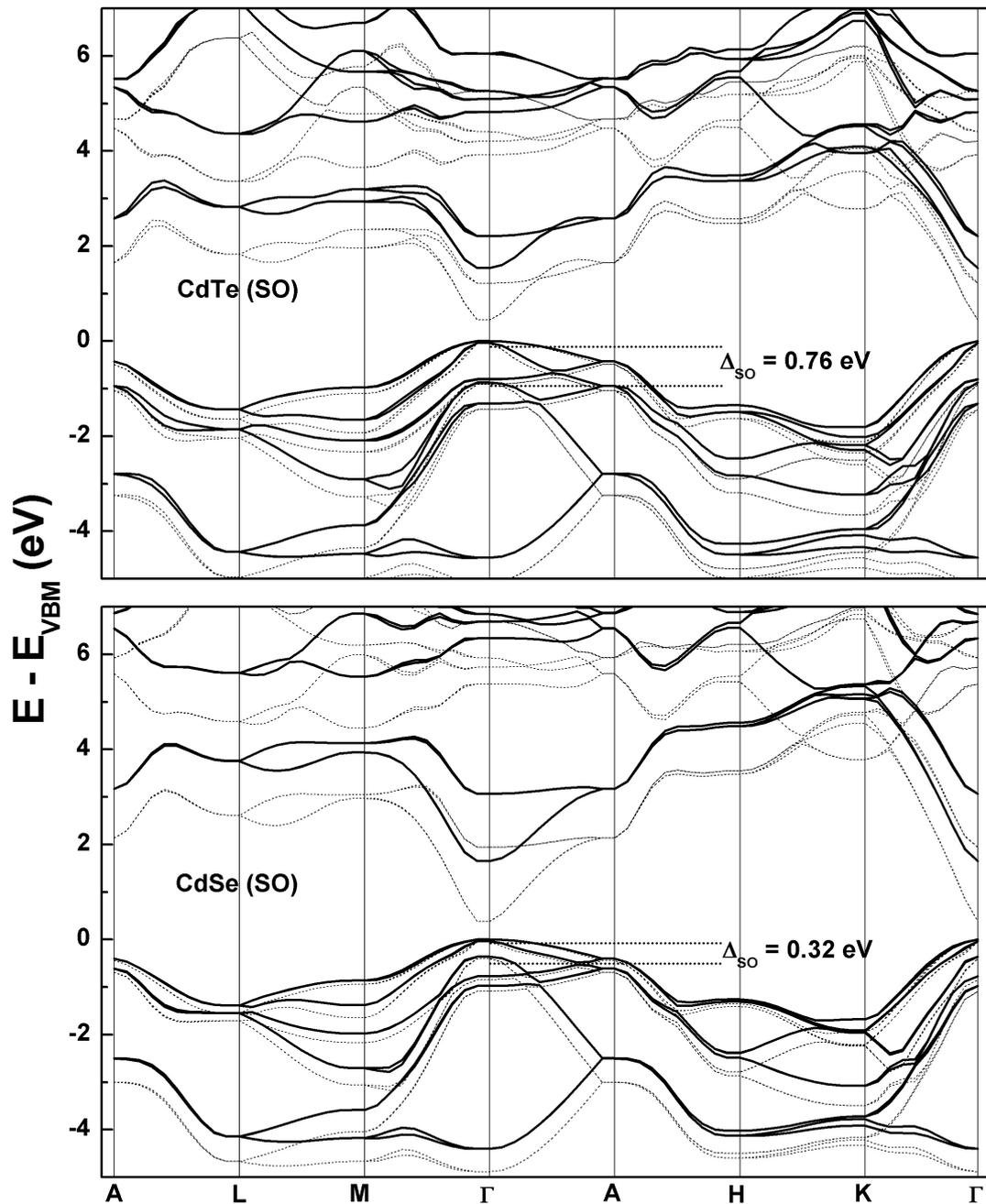
Para o wz-CdTe encontramos uma diferença maior para  $\Delta_{SO}$ , isto é, a separação da banda no ponto Gama do topo da valência, 0,85 e 0,76 eV com LDA e LDA-1/2, respectivamente. Já para o zb-CdTe os valores de  $\Delta_{SO}$  estão muito próximos, usando LDA e LDA-1/2 (0,87 e 0,85 eV, respectivamente) e em bom acordo com o experimento (0,90-0,95 eV [7, 163, 164]). Infelizmente não encontramos valores experimentais com os quais comparar. No entanto, são bons os indícios de que nossos valores calculados para  $\Delta_{SO}$  estejam dentro de 0,1 eV dos valores experimentais, como acontece nos casos zb-CdTe e wz-CdSe.

Nossos resultados de  $E_g$  direto para wz-CdSe sem acoplamento SO é 1,77 eV, em boa concordância com o valor experimental de 1,75 eV. A inclusão do acoplamento SO reduz  $E_g$  do CdSe para 1,66 eV, um decréscimo de somente 0,11 eV - aproximadamente metade do decréscimo obtido para o CdTe. Correções de SO também foram incluídas no caso do CdSe por outros autores, utilizando métodos semi-empíricos [165–167], DFT [168], e GW [161]. Nossos resultados LDA e LDA-1/2 para  $\Delta_{SO}$  para wz-CdSe são semelhantes, 0,36 eV e 0,32 eV respectivamente, enquanto os resultados experimentais variam na faixa de 0,39-0,41 eV também para o zb-CdSe [7, 169, 170].

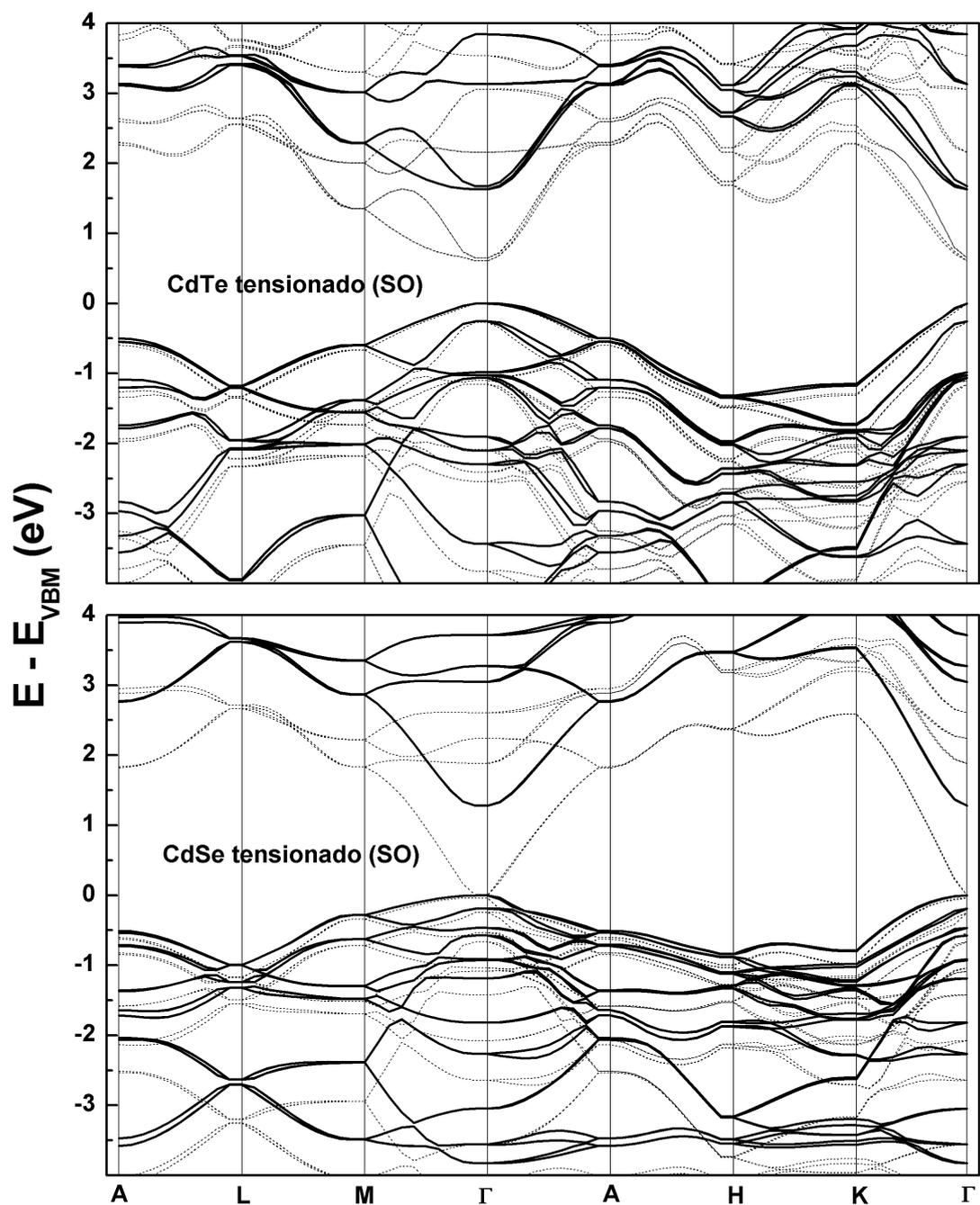
A Tabela 3.7 resume os efeitos do LDA-1/2 e correções SO nos *bandgaps bulk* dos wz-CdTe e wz-CdSe. Note que o valor de  $\Delta_{SO}$  é aproximadamente o dobro de  $E_g$  LDA (SO) para o CdTe, e próximo do valor de  $E_g$ (SO) para o CdSe. Uma questão importante refere-se à variação do *bandgap* (com e sem *spin*-órbita) com o tensionamento. Comparamos os valores de  $E_g$ (SO) dos materiais *bulk* em equilíbrio, com os valores de  $E_g^{tns}$ (SO) para CdSe(CdTe) *bulk* tensionados aos parâmetros de rede de CdTe(CdSe). Com tensionamento, há importantes consequências que refletem-se nas estruturas de bandas, que são analisadas no ponto  $\Gamma$  em cada caso.

Para o CdTe, o *bandgap* calculado com tensionamento ( $E_g^{tns}$ (SO)) para o caso *bulk* é de 1,62 eV, 0,25 eV menor que o valor calculado sem SO (1,87 eV). É esperado que os efeitos de *spin*-órbita sejam semelhantes, inclusive comparando estruturas zb e wz, aos valores atômicos, pois refletem o comportamento da função de onda perto do núcleo [171].

Para o CdSe *bulk* tensionado, o valor de  $E_g^{tns}$  LDA é de 1,28 eV, 0,07 eV menor que o valor calculado sem SO (1,35 eV). Uma grande anisotropia é imposta à rede, o que resulta em modificações na estrutura de bandas, sendo agora a transição de *bandgap* direta quase zero. No entanto, corrigindo com LDA-1/2 a transição volta a ser direta em  $\Gamma$ .



**Figura 3.16:** Estruturas de bandas LDA-1/2 (linhas sólidas) e LDA (linhas pontilhadas) para wz-CdTe *bulk* (topo) e CdSe (abaixo), ambos incluindo acoplamento SO. A correção de autoenergia muda muito pouco as energias LDA com SO, tendo impacto maior nos *bandgaps* LDA. Os níveis de referência são estabelecidos nos topos das bandas de valência.



**Figura 3.17:** Estruturas de bandas LDA-1/2 (linhas sólidas) e LDA (linhas pontilhadas) para wz-CdTe *bulk* (topo) e CdSe (abaixo), tensionadas às constantes de rede do CdSe e CdTe, respectivamente, ambas incluindo acoplamento SO. Os valores de *bandgap* LDA e LDA-1/2 são bastante diferentes (vide Tab. 3.7). Os níveis de referência são estabelecidos nos topos das bandas de valência. Note que a escala difere da Fig. 3.16 para enfatizar os detalhes em torno do ponto  $\Gamma$ .

A Figura 3.17 mostra o que acontece às estruturas de bandas dos CdSe e CdTe *bulk*, agora tensionados às constantes de rede dos seus respectivos pares, por volta de 6 % de diferença. Enfatizamos que um tensionamento biaxial foi aplicado como se os materiais estivessem sobre um substrato em nossa heteroestrutura. Isto é feito para avaliar o que acontece às bordas das bandas de valência e condução. O cálculo LDA, como sabemos, subestima o *bandgap*. Após um tensionamento compressivo ou tênsil o material comporta-se como mostrado na Fig. 3.18 para o LDA-1/2, tanto aumentando quanto diminuindo  $E_g$ , dependendo do caso, de uma maneira não trivial. O valor de  $E_g$  do CdSe *bulk* calculado com LDA é da ordem de 0,38 eV, com energia de SO  $\Delta_{SO}$  dada por 0,36 eV, como mencionado, da ordem de  $E_g$ . Quando tensionado até *a*-CdTe, o CdSe aumenta seus parâmetros de rede no plano que, de acordo com a Fig. 3.18(à direita), faz com que  $E_g$  diminua, indo de 0,38 eV a 0,16 eV. Para o CdTe tensionado o *bandgap* LDA é da ordem de 0,6 eV, enquanto para o LDA-1/2 obtivemos 1,62 eV, como mostra a Fig. 3.18(à esquerda). Um resumo dos valores LDA-1/2 encontrados com tensionamentos está na Tab. 3.8, que será citada novamente adiante quando tratarmos das heteroestruturas, onde teremos os materiais em filmes tensionados.

**Tabela 3.7:** *Bandgaps* ( $E_g$ ) dos wz-CdSe e CdTe *bulk* sem e com acoplamento SO [ $E_g(\text{SO})$ ], e parâmetro de separação de banda  $\Delta_{SO}$ . Valores experimentais são mostrados, para comparação [7].

Bandgaps bulk (eV)						
	CdTe			CdSe		
	LDA	LDA-1/2	Exp.	LDA	LDA-1/2	Exp
$E_g$	0,68	1,78	1,60	0,50	1,77	1,75
$E_g(\text{SO})$	0,45	1,55		0,38	1,66	
$\Delta_{SO}$	0,85	0,76	0,95 <sup>a</sup>	0,36	0,32	0,39-0,41

<sup>a</sup>Medido a 300 K [7]

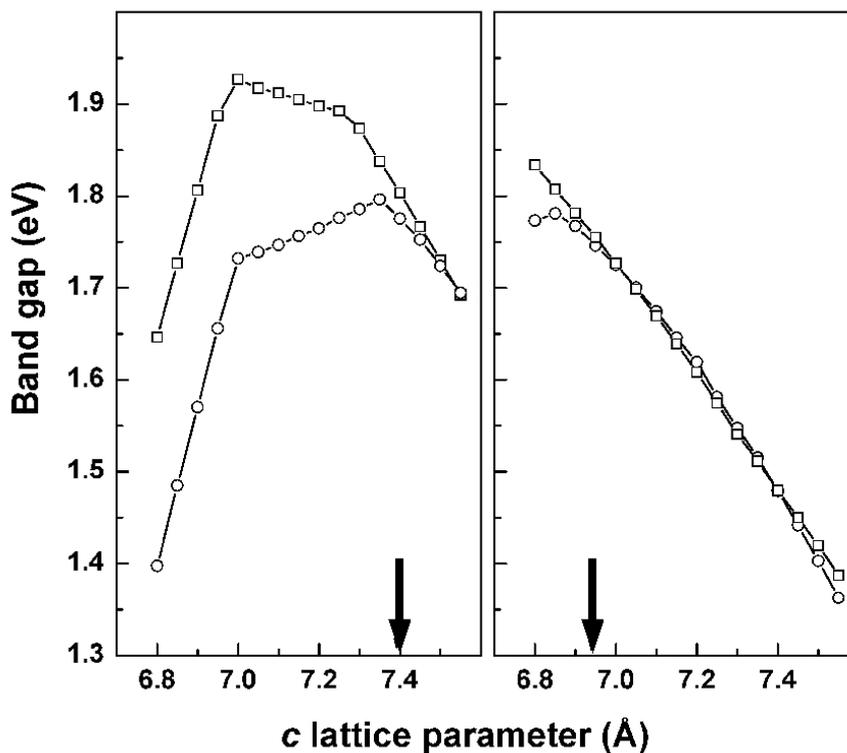
Como mencionado, duas configurações de heteroestruturas foram consideradas. Na primeira, o CdTe é considerado substrato e o CdSe é ajustado a ele (*a*-CdTe), comportando-se como filme fino. No segundo, o sistema é invertido, *i.e.*, CdSe é considerado substrato e CdTe é ajustado a ele (*a*-CdSe) como filme fino. Em ambos casos, as posições atômicas foram relaxadas para obtermos uma distribuição de cargas mais precisa na interface. Válidas as condições periódicas de Born - von Karman, para garantir que as interfaces estejam longe o suficiente para evitar

interações entre as imagens no cálculo do cristal com condições periódicas, 64 planos atômicos de cada material foram incluídos no modelo. Isso fez-se necessário para obter *band offsets* (BOS) bem convergidos das densidades de estados projetadas sobre planos atômicos (PDOS), método útil para investigar as bordas das bandas ao longo da região de transição entre os dois materiais. A Tabela 3.8 mostra que, para este número de camadas, efeitos quânticos de confinamento são minimizados, resultando em *bandgaps* na heteroestrutura (calculados longe da interface) em boa concordância com seus valores correspondentes no *bulk*. Quatro valores de *bandgaps* são listados para cada par substrato/filme: os primeiros dois valores (denominados *tns*) correspondem a cálculos separados de *bulk* do substrato e do filme tensionado, enquanto os próximos dois valores de *bandgaps* correspondem a cálculos de heteroestrutura (*het*) das mesmas duas quantidades. A diferença entre *bandgaps bulk* e de heteroestrutura nunca é maior que 0,2 eV, indicando boa convergência. O efeito do tensionamento no *bandgap* do CdTe é diminuí-lo de  $\approx 0,15$  eV, enquanto que o efeito do tensionamento no *bandgap* do CdSe é diminuí-lo de  $\approx 0,25$  eV. No próximo parágrafo, examinamos em mais detalhes este comportamento.

**Tabela 3.8:** Bandgaps dos CdSe e CdTe *bulk* tensionados (vide texto) e na heteroestrutura, calculados com LDA-1/2. Valores *tns* referem-se ao *bulk* CdTe (CdSe) tensionado à constante de rede *c* do CdSe (CdTe), com o valor de *a* otimizado ao seu valor de equilíbrio correspondente. *het* é semelhante a *tns*, exceto que os *bandgaps* são tomados dos cálculos de heteroestruturas. Para comparação, são mostrados os valores de *bandgap bulk* dos materiais tensionados, calculados com *spin*-órbita.

Efeito do tensionamento nos bandgaps (eV)				
	Substrato: CdTe		Substrato: CdSe	
$E_g^{tns}$	CdSe:	1,35	CdSe:	1,77
	CdTe:	1,78	CdTe:	1,87
$E_g^{tns}(SO)$	CdSe:	1,28	CdSe:	1,66
	CdTe:	1,55	CdTe:	1,62
$E_g^{het}$	CdSe:	1,27	CdSe:	1,64
	CdTe:	1,78	CdTe:	1,82

Vamos investigar efeitos adicionais do tensionamento bidimensional nas estruturas eletrônicas do CdSe e CdTe, em particular os valores de  $E_g$ . Nosso estudo da variação de  $E_g$  com a variação do parâmetro de rede *c* mostra comportamentos muito diferentes para CdSe e CdTe, conforme compressão ou extensão de *c* em torno do equilíbrio. A Figura 3.18 mostra



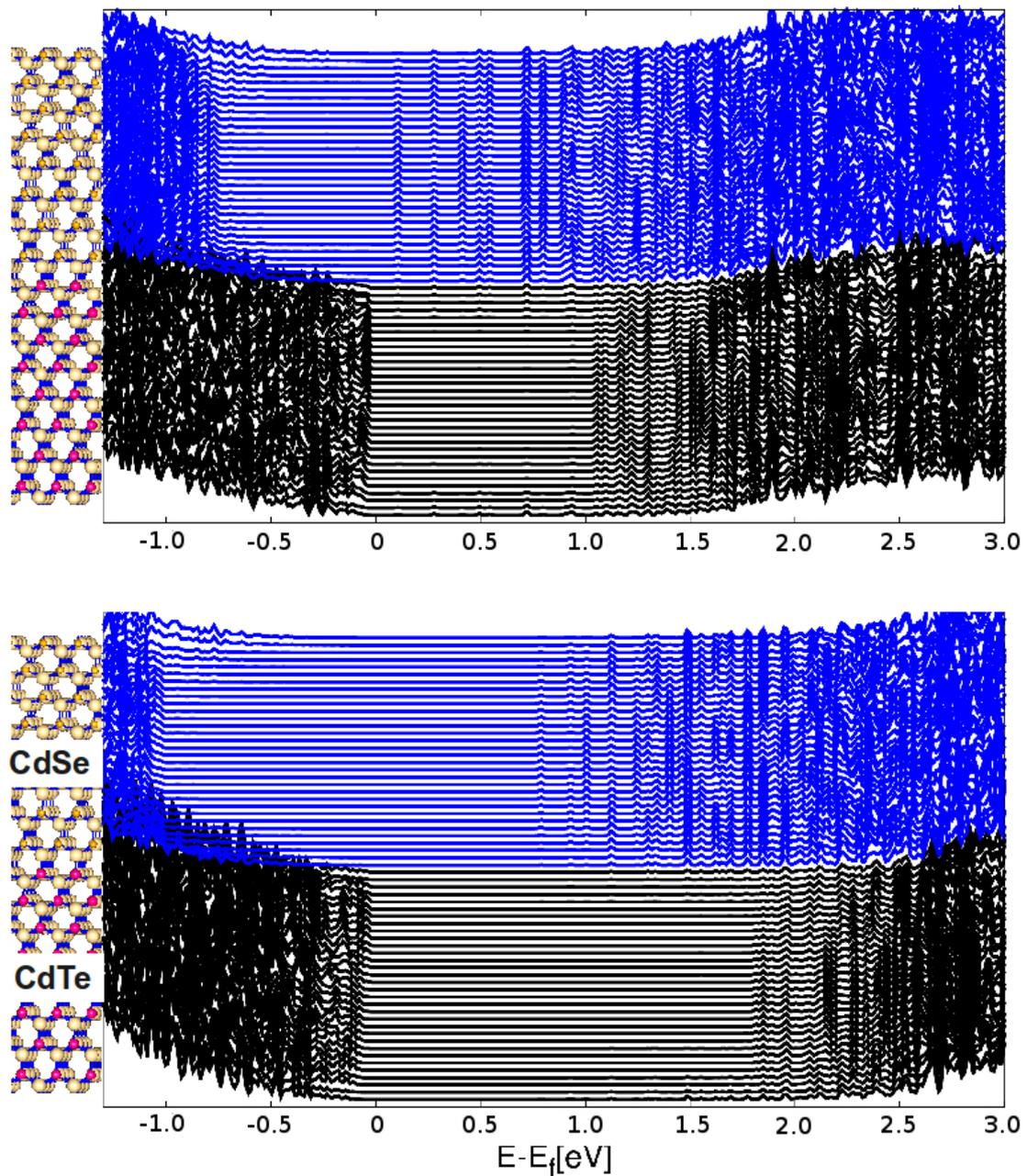
**Figura 3.18:** *Bandgaps bulk* LDA-1/2 (sem SO) versus parâmetro de rede  $c$  para o CdTe (à esquerda) e CdSe (à direita). Consideramos dois casos: quadrados (caso A) representando cálculos nos quais simplesmente fixamos o parâmetro de rede  $a$  no valor calculado para o *bulk* com LDA; círculos (caso B) representando cálculos nos quais primeiramente calculamos com LDA o parâmetro de rede otimizado correspondente a cada  $c$  tensionado. Setas verticais indicam o valor de equilíbrio de  $c$  calculado com LDA (que rotulamos  $c_0$ ). Note o comportamento curioso próximo do equilíbrio para o CdTe, que apresenta um ponto de viragem perto de  $c_0$ , enquanto para o CdSe a inclinação é quase constante na variação, exceto em torno de  $c_0$  no caso B.

os resultados de *bandgaps* (sem SO) do CdTe (à esquerda) e CdSe (à direita) à medida que variamos  $c$ , tentando simular um tensionamento uniaxial. Rotularemos um parâmetro de rede de equilíbrio  $c$  como  $c_0$  (indicado como setas verticais na Fig. 3.18), que pode ser associada a CdSe ou CdTe. Para o CdSe, partindo de  $c_0$  em direção ao parâmetro de rede do CdTe (tensionamento extensivo), vemos uma tendência quase idêntica da variação do *bandgap* para ambos os casos A e B (vide legenda da Fig. 3.18): *bandgap* e  $c$  são inversamente proporcionais. O caso do CdTe é um pouco mais complicado. Vemos que, contrariamente ao CdSe, que apresenta uma inclinação regular em torno de  $c_0$  na variação de 9% de extensão e 2% de compressão, o CdTe comporta-se peculiarmente em torno de  $c_0$  para os casos A e B: no primeiro, o *bandgap* aumenta sob pequena compressão de  $c$  de 7,4 a 7,3 Å, e então continua a crescer em uma taxa menor de 7,3 e 7,0 Å, e finalmente diminui sob a continuação do tensionamento compressivo para o caso em que  $a$  não é otimizado para cada  $c$  - isto é para o caso A. Para o caso B, no entanto, após um pequeno aumento do *bandgap* indo de  $c_0$  a 7,35 Å, há uma clara tendência de diminuição do *bandgap* à medida que  $c$  diminui mais (diretamente proporcional), na variação entre 7,35 e 7,0 Å. De 7,0 a 6,8 Å a inclinação no caso B é praticamente a mesma do caso A, com uma mudança de -0,24 eV. Esperaríamos que um comportamento semelhante ao caso B acontecesse dentro da heteroestrutura, já que em nossos modelos  $a_{\perp}$  (do filme) foi otimizado com  $a_{\parallel}$  e  $c$  fixados pelo substrato. Em particular, no caso do CdTe dentro da heteroestrutura pode ser considerado como um efeito que tende a diminuir o *bandgap* à medida que  $c$  diminui. Isto explica o comportamento de  $E_g^{het}$  do CdTe, que varia de 1,82 a 1,78 eV indo do parâmetro de rede do CdSe para o do CdTe, o que não era esperado *a priori* e corresponde ao comportamento do *bandgap* do CdSe indo do parâmetro de rede do CdSe para o do CdTe - diminui o *bandgap* de 1,64 para 1,27 eV, como esperado. Tais resultados parecem razoáveis agora, independentemente da informação adicional de possíveis efeitos quânticos de confinamento que podem afetar o CdSe e o CdTe diferentemente [156]. Todos os efeitos descritos na estrutura eletrônica sob tensionamento, mostrada na Fig. 3.18, ocorrem de maneira semelhante para cálculos LDA.

Procedemos agora aos cálculos de alinhamentos de bandas, ou *band offsets* (BOS), usando o método do PDOS em procedimento semelhante à Ref. [112,172]. A Figura 3.19 mostra os PDOS LDA e LDA-1/2 para cada um dos 128 planos atômicos (64 planos para cada material) ao longo da supercélula de CdSe/CdTe com  $a$ -CdSe (o caso com  $a$ -CdTe é semelhante e não mostramos aqui). Os planos atômicos correspondentes são também mostrados. As linhas de PDOS foram deslocadas verticalmente para clarificar a visualização. Nossos cálculos de heteroestruturas não

incluem os efeitos de SO devido ao alto custo computacional envolvido. Indo da interface ao meio de cada filme (CdTe abaixo, CdSe acima), pode-se seguir a convergência das bordas das bandas de valência (VBM) e condução (CBM), bem como dos *bandgaps*, até seus respectivos valores de *bulk*. A Figura 3.19 também revela a dificuldade de identificação das bordas do BOS escalonado. De fato, a figura do topo mostra que os estados de condução do CdTe ficam muito próximos dos estados do topo da banda de valência do CdSe, resultando em um *bandgap* de somente 0,15 eV para a heteroestrutura. Como o LDA-1/2 abre os *bandgaps* em cada lado da interface, neste caso podemos identificar com maior clareza a partir dos autovalores as bordas globais em torno do *bandgap* da heterojunção, e então traçar o gráfico das bordas locais para cada plano da estrutura de interface. O *bandgap* LDA-1/2 da heteroestrutura resultante é agora 0,83 eV. Após a correção com LDA-1/2, tornou-se mais fácil encontrar as bordas de *bandgap* equiparando os autovalores globais das bordas - que correspondem aos CBM e VBM, com os *bandgaps* em cada lado, que devem ser muito próximos dos seus valores *bulk* (ou valores de *bulk* tensionado, dependendo de quem é o substrato) - às bordas nos PDOS. Em muitos casos onde a identificação das bordas não é trivial, é importante estabelecer um corte para o número de estados (por volume) entre o meio do *bandgap* e a borda (de valência ou condução), que é ajustado com a imposição de obter a melhor aproximação possível do *bandgap* na heteroestrutura para o *bandgap bulk*. Em nossos casos, conseguimos uma diferença em torno de 0,1 eV ou menor. Portanto, para cada monocamada Cd-Se e Cd-Te somos capazes de traçar o gráfico das bordas do *bandgap* e investigar sua variação ao longo da estrutura.

A Figura 3.20 mostra a variação dos *bandgaps* e offsets LDA-1/2 ao longo da heteroestrutura, partindo do lado do CdTe (à esquerda) e chegando ao CdSe (à direita), e para as duas configurações (*a*-CdTe e *a*-CdSe). Como esperado, a banda de condução da estrutura é composta de funções de onda do CdTe, já que o CdSe deve estar mais abaixo em energia pois o Se é mais alto que o Te na família da tabela periódica. Efeitos de SO na heteroestrutura são importantes e contribuem para a relaxação de *spin* em *e.g.* eletrônica de *spin* (ou spintrônica). Estes efeitos não são considerados explicitamente para a junção devido ao seu alto custo computacional. Portanto, efeitos de SO foram considerados somente para os materiais *bulk* e *bulk* tensionados. As bordas das bandas (VBM e CBM) correspondem ao autovalor ocupado mais alto em energia, e ao desocupado mais baixo em energia, respectivamente, calculados projetando a densidade de estados em um átomo para cada plano atômico, para todos os planos, ao longo da interface CdTe/CdSe (ou CdSe/CdTe, dependendo do substrato), como descrito no parágrafo anterior. Essa abordagem é especialmente útil quando lidamos com supercélulas periódicas grandes, onde

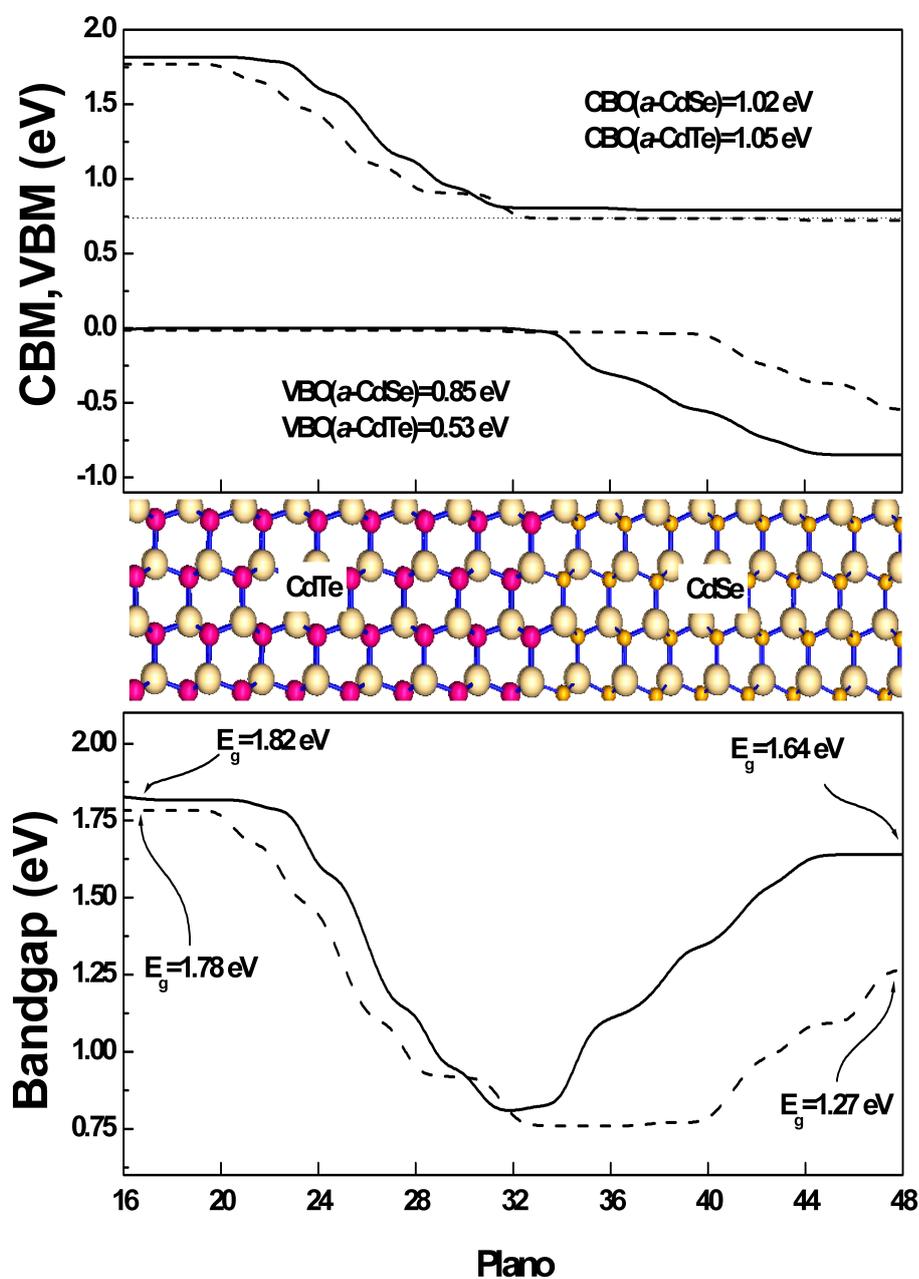


**Figura 3.19:** Densidades de estados projetadas (PDOS), calculadas sem *spin*-órbita, plano a plano com *a*-CdSe (para *a*-CdTe os gráficos são semelhantes). Cálculos feitos com (a) LDA e (b) LDA-1/2. As linhas de PDOS foram espaçadas entre si aproximadamente do mesmo valor do espaço entre os planos (figura à esquerda), para melhorar a visualização.

efeitos quânticos de confinamento são minimizados, permitindo o estudo das bordas das bandas em torno do *bandgap* na região de transição. Alguns aspectos interessantes merecem atenção. Qualitativamente, a transição de VBM do CdSe para o CdTe ocorre um pouco antes que a transição de CBM no sentido oposto para *a*-CdTe. Além disso, a transição de CBM ocorre inteiramente no lado do CdTe na estrutura, enquanto que a transição de VBM ocorre totalmente dentro do lado do CdSe, independentemente da escolha de configuração, e revela uma grande localização das bordas de valência (condução) ao longo da interface no lado do CdTe(CdSe). A Figura 3.20 mostra que a região de transição eletrônica cobre 24 planos atômicos, ou  $\approx 61,4$  Å, sendo aproximadamente centrada na interface física. Esses dois aspectos são independentes da configuração (*a*-CdSe ou *a*-CdTe). Devido aos diferentes comportamentos do CBM e VBM, a variação do *bandgap* produz um espectro não-monotônico na região de transição, variando entre um mínimo de  $\approx 0,76$  (0,82) eV próximo à interface até 1,64 (1,27) eV no lado do CdSe e 1,82 (1,78) eV no lado do CdTe para o caso *a*-CdSe (*a*-CdTe) - sendo o menor *bandgap* na interface física para o caso *a*-CdSe, e um pouco dentro do filme de CdSe para o caso *a*-CdTe. Tal espectro parece particular à interface CdSe/CdTe (genérica), já que cálculos semelhantes da interface Si/SiO<sub>2</sub> [37] (Seção 3.1) e GaAs/AlAs [38] (Seção 3.2) revelaram variações monotônicas de *bandgap* na região de transição.

A variação de  $\approx 0,8$ -1,8 eV do *bandgap* da interface CdSe/CdTe na região de  $\approx 61,4$  Å de espessura pode levar a uma reinterpretação dos dados de absorção de luz por esse sistema, já que a heteroestrutura pode ser mais eficiente na absorção de baixas frequências do que o previsto. Além disso, para *a*-CdSe, no lado do CdSe, há uma clara linha indicando que uma convergência foi atingida. Para o caso *a*-CdTe, ainda do lado do CdSe que está agora sob tensionamento extensivo, não se pode concluir que tenha havido convergência, ainda que os valores de *bandgap* comparem bem entre *bulk* e heteroestrutura. Para que a transição seja suave e regular, ambas as curvas de VBM e CBM devem ser aproximadamente paralelas trecho a trecho. No entanto, isto não acontece. Algumas implicações são possíveis de serem traçadas quanto a isto. Primeiro, como os *bandgaps* são muito menores próximo à interface física, então o índice de refração associado em torno da interface será maior. Essa estrutura poderia atuar como um inibidor óptico a fótons de energia mais alta no entorno da interface, o que poderia ser uma vantagem em nanoestruturas como fios casca-carço para aplicações fotovoltaicas. As variações de *bandgap* para *a*-CdSe e *a*-CdTe são de 0,45 e 0,94 eV, respectivamente.

A Tabela 3.9 resume os valores de BOS para as duas configurações da heteroestrutura CdSe/CdTe consideradas, e compara os resultados LDA e LDA-1/2 para o substrato CdSe.



**Figura 3.20:** Acima: CBM e VBM ao longo da heterojunção, calculados com LDA-1/2, do lado do CdTe (à esquerda) ao lado do CdSe (à direita). Linhas sólidas e tracejadas correspondem a heterojunções com  $a$ -CdSe e  $a$ -CdTe, respectivamente. Distâncias inter-planares médias de  $\approx 1,92\text{ \AA}$  e  $\approx 1,89\text{ \AA}$  para  $a$ -CdSe e  $a$ -CdTe, respectivamente; ao meio: modelo de heteroestrutura (amarelo claro: Cd; amarelo escuro: Se; vermelho: Te); abaixo: Bandgaps LDA-1/2 ao longo da heterojunção, do lado do CdTe (à esquerda) ao lado do CdSe (à direita). Os estilos de linhas têm o mesmo significado do gráfico acima. Efeitos de SO não estão incluídos.

Valores de VBOs derivados do LDA-1/2 são maiores que os correspondentes LDA por um fator maior que dois, enquanto o CBO é da ordem de 1,5-2 vezes maior que os obtidos com LDA. Valores de CBO são maiores que VBO em ambos os casos, representando barreiras maiores para buracos que para elétrons.

**Tabela 3.9:** *Band offsets* LDA-1/2 para as configurações  $\alpha$ -CdTe (primeira coluna) e  $\alpha$ -CdSe (segunda coluna). Em parênteses, valores LDA correspondentes.

	Band offsets (eV)	
	Substrato: CdTe	Substrato: CdSe
CBO	1,05	1,02(0,84)
VBO	0,53	0,85(0,21)

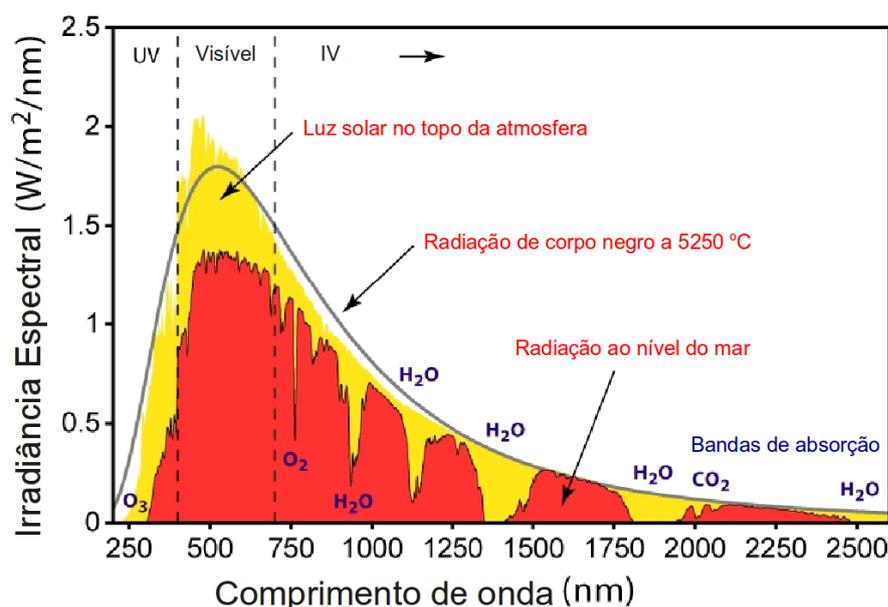
## 3.5 Materiais Fotocatalíticos

### 3.5.1 Introdução

A geração e utilização de combustíveis para energia limpa fazem parte de um problema que necessita ser tratado com urgência. Nos dias atuais, fontes de resíduos derivados de combustíveis fósseis emitem grandes quantidades de  $\text{CO}_2$ , resultando em um prejuízo antropogênico global. Há, portanto, a necessidade de uma substituição por energia limpa, sem produção de resíduos, e o hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) é um candidato, por ter uma alta densidade de energia por volume. Além disso, processos químicos importantes, como o Haber-Bosh, que fazem parte do ciclo que termina na produção de alimentos em larga escala, atualmente dependem fortemente do  $\text{H}_2$ . Métodos correntes de geração de  $\text{H}_2$  baseiam-se na quebra de combustíveis fósseis a altas temperaturas, envolvendo altíssimos custos energéticos, tendo como consequência eliminação de resíduos e  $\text{CO}_2$  na atmosfera e o aumento do efeito estufa. A produção de uma molécula de  $\text{H}_2$  custa 2,43 eV, que é uma energia muito alta para ser extraída no aquecimento da água. Uma outra fonte de energia possível é a eletricidade, mas com alto custo. Uma solução alternativa e mais barata é a luz solar. É aqui a importância da fotocatalise, cuja definição é: uma mudança na taxa de reações químicas ou de sua geração sob ação da luz na presença de substâncias - chamadas fotocatalisadores - que absorvem quanta de luz e estão envolvidas nas transformações químicas dos participantes da reação [173]. Uma definição de fotocatalisador é: uma substância capaz de produzir, por absorção de quanta de luz, transformações químicas nos participantes da reação, repetidamente levando-os a interações químicas intermediárias e regenerando sua composição química após cada ciclo de tais interações [173].

A fotocatalise e a descoberta dos materiais associados surgiu como uma solução potencial para o problema da quebra da molécula de água [174]. O fotocatalizador usa um fóton para excitar um elétron da banda de valência para a de condução, produzindo um estado excitado. Os dois prótons necessários para formar a molécula de  $\text{H}_2$  aproveitam os elétrons gerados pelo processo de excitação no fotocatalisador. Os buracos na banda de valência são preenchidos pelos elétrons produzidos na geração de oxigênio. A energia necessária para separar a molécula de água é de 2,43 eV, pela reação de oxi-redução. Um catalisador facilita a criação de  $\text{H}_2$ , e outro a de  $\text{O}_2$ . A eficiência aumenta com o aumento da velocidade da reação, mas também com o aumento da taxa de produção de elétrons. Para o caso do sol como fonte de fótons, esta última pode ser atingida trazendo o  $E_g$  do fotocatalizador para perto de uma frequência onde a emissão solar é mais eficiente [175].

Em particular, o  $\text{TiO}_2$  é o material fotocatalítico mais estudado teórica e experimentalmente desde sua descoberta como fotocatalisador [176,177]. Infelizmente,  $\text{TiO}_2$  puro tem um  $E_g$  muito largo, (da ordem de 3,1 eV para a fase rutilo [9] e 3,3 eV para a anatase [10]) de modo que a fotocatalise na faixa visível do espectro torna-se ineficiente. Portanto, é altamente desejável diminuir o  $E_g$  de 3,1 eV para algo em torno de 2,5 eV (vide Fig. 3.21 mostrando o espectro de radiação solar e o pico em 2,5 eV) de modo a torná-lo mais eficiente para fotocatalise.



**Figura 3.21:** Espectro de emissão solar, mostrando as irradiâncias acima da atmosfera e ao nível do mar. O máximo de emissão encontra-se próximo ao verde, correspondendo aos fótons de energia 2,5 eV. Crédito da figura: [http://en.wikipedia.org/wiki/Solar\\_variation](http://en.wikipedia.org/wiki/Solar_variation)

A dopagem com nitrogênio tem sido considerada (teórica e experimentalmente) como um caminho para resolver o problema [178, 179]. De fato, foi mostrado que a dopagem com N melhora a fotoatividade. No entanto, o mecanismo responsável por esse aumento ainda é incerto. Experimentalmente foi sugerido, por espectroscopia de fotoemissão, que a dopagem com N amplia a banda de valência diminuindo, assim, o *bandgap* [179–181]. Outros experimentos de fotoemissão, no entanto, indicaram que o N dopante insere um nível de defeito no band gap, pouco acima do topo da banda de valência (VBM) [178]. Simulações dão suporte para ambas as hipóteses, tanto a diminuição do band gap [181,182] quanto a inserção de um nível de defeito no mesmo [4, 183, 184]. Simulações mais detalhadas poderiam esclarecer tais discrepâncias.

Simulações *Ab initio*, principalmente com DFT [12, 13], podem fornecer informações im-

portantes em direção a um melhor entendimento dos mecanismos fotocatalíticos [184]. Porém, em muitos casos, tais mecanismos envolvem dopantes, impurezas e outros defeitos que fazem com que as simulações se tornem muito custosas computacionalmente, e muitas vezes inviáveis, devido à necessidade de super células muito grandes de modo a aproximarem as concentrações experimentais. Ainda, a DFT provê uma descrição incorreta da energia de band gap e estados excitados [17]. Métodos mais precisos de calcular estados excitados, como o  $GW$ , são limitados a sistemas pequenos. Outras extensões da DFT, como a LDA+U, não são livres de parâmetros ajustáveis [136, 185]. Mais ainda, para  $\text{TiO}_2$  dopado com N, controvérsias ainda existem, *i.e.*: (i) há sobreposição entre os orbitais  $O(p)$  e  $N(p)$ ?; e (ii) se há uma diminuição do band gap (termo da literatura: *narrowing*), quais serão suas causas?; (iii) em simulações computacionais, a questão (ii) dependeria de modelos e métodos de cálculo?

A Seção 3.5 está estruturada assim: na sub-seção de métodos, discutimos brevemente nosso procedimento de simulação, e alguns detalhes do procedimento com o LDA-1/2 que foi usado para perturbar os pseudopotenciais e prover valores precisos do band gap. Na sub-seção de resultados, discutimos as fases rutilo e anatase do  $\text{TiO}_2$  *bulk*, e como o LDA comum e outros métodos se comparam aos resultados que obtivemos com o LDA-1/2. Nós, então, consideramos o impacto da dopagem com N, na estrutura eletrônica (e conseqüentemente nas propriedades fotocatalíticas) do  $\text{TiO}_2$ . Nós demonstramos os efeitos de ignorar ou incluir a possibilidade de polarização de *spin* na estrutura eletrônica, concluindo que a inclusão da mesma modifica a estrutura eletrônica ainda mais que simplesmente gerar densidades de estados majoritários e minoritários. O  $E_g$  e a energia de Fermi dependem fortemente não apenas da concentração de defeitos, mas também do número total de elétrons de valência. Ainda que seja possível que a vizinhança de um defeito seja neutra, a concordância entre os resultados de cálculos com e sem polarização de *spin* e os experimentos requer mais investigações. Também mostramos resultados de simulação LDA-1/2 para o material  $\text{Ti}_{1-\delta}\text{O}_4\text{N}$ , descoberto recentemente. Ao final, apresentamos um breve parágrafo de conclusões.

### 3.5.2 Métodos

O resultado do procedimento de corte do potencial de autoenergia está mostrado na Fig. 2.3.

Usamos a técnica LDA-1/2 para modelar o  $\text{TiO}_2$  rutilo dopado com N, com o código Siesta [61], mas também comparamos simulações LDA e LDA-1/2 para o sistema *bulk* o código VASP [58] e Wien2k [186, 187] como um padrão, vide Tab. 3.10. Os pseudopotenciais do

Siesta foram usados com LDA de Perdew-Zunger [26] para as aproximações de energias de troca-correlação. Como o método LDA-1/2 baseia-se em uma perturbação no pseudopotencial, primeiramente simulamos o  $\text{TiO}_2$  *bulk* usando LDA comum. Então, aplicamos a correção LDA-1/2 aos PP já testados com LDA. Um ponto importante deve ser lembrado: o LDA-1/2 não permite que relaxemos posições atômicas, simplesmente porque é baseado em perturbações adicionais que mudam a energia total do sistema, o que impede que haja uma correta determinação das forças. No entanto, o LDA dá bons valores de parâmetro de rede, e os GGA, para o caso específico do  $\text{TiO}_2$ , fornece  $a=4,590 \text{ \AA}$  e  $c=2,957 \text{ \AA}$ , enquanto o LDA  $a=4,618 \text{ \AA}$  and  $c=3,033 \text{ \AA}$ . Resultados do GGA estão muito próximos dos valores experimentais (vide Tab. 3.10). No presente trabalho, usamos deliberadamente um sistema fotocatalítico conhecido, para o qual existe uma abundância de resultados experimentais. Porém, em ciência dos materiais é comum nos depararmos com modelos de materiais que ainda não são bem entendidos, às vezes até mesmo *bulk*. Neste caso, escolhemos o GGA por ser uma boa aproximação para teoria do funcional de densidade exata, para o cálculo de forças. Para determinar as posições atômicas, também utilizamos o GGA. Verificamos a diferença, na estrutura eletrônica, ao usarmos parâmetros de rede teóricos ou experimentais, concluindo que para o *bulk* a diferença é desprezível.

Para metais de transição, correções de caroço são frequentemente necessárias pois densidades de cargas de caroço e de valência não são bem separadas, introduzindo erros de transferibilidade e de energia total, especialmente para cálculos com polarização de *spin* (vide Refs. [17] Cap. 6.3.6 e [1, 188]). Os PP do Ti foram construídos com correção não-linear de caroço, e elétrons  $\text{Ti}(3p)$  no caroço. Para a célula unitária de 6 átomos da rutile, usamos uma malha de pontos  $k$ 's de  $3 \times 3 \times 3$ , construída com o método de Monkhorst-Pack [62], para determinação das forças, com  $5 \times 5 \times 5$  para o cálculo de energias totais, sendo que para a super célula de  $\text{TiO}_2$  de 72 átomos, dopada com N, uma malha de  $2 \times 2 \times 2$  foi utilizada tanto para cálculos de forças como de energias totais.

Um conjunto de base *double-zeta plus polarization* (DZP) foi usado no Siesta. Como a GGA geralmente fornece valores mais próximos dos experimentais para geometrias (vide Tab. 3.10 e Ref. [189]), relaxamos as posições atômicas usando pseudopotenciais GGA/PAW [56], como implementados no VASP [58], quando necessário e como referência. Usando tanto parâmetros de rede teórico quanto experimentais, a diferença na estrutura eletrônica foi mínima, bem como nos band gaps (Tab. 3.10). Nosso modelo (N-)substitucional apresenta vetores de rede de  $9,18 \text{ \AA}$ ,  $9,18 \text{ \AA}$  e  $8,87 \text{ \AA}$ , e consiste de uma célula unitária de rutile  $\text{TiO}_2$  (onde  $a = 4,590 \text{ \AA}$  e  $c = 2,957 \text{ \AA}$ , em acordo com parâmetros de rede experimentais [190]) multiplicada  $2 \times 2 \times 3$  em

x, y e z. Um átomo de O foi removido da célula unitária de 72 átomos e substituído por um N. Isso resulta em uma concentração de  $\approx 0,73\%$ . A energia de formação calculada com DFT LDA é 4,93 eV, o que compara-se bem com trabalhos anteriores, que encontram uma energia de formação desse defeito, calculada com GGA-DFT, de 5,53 eV [4].

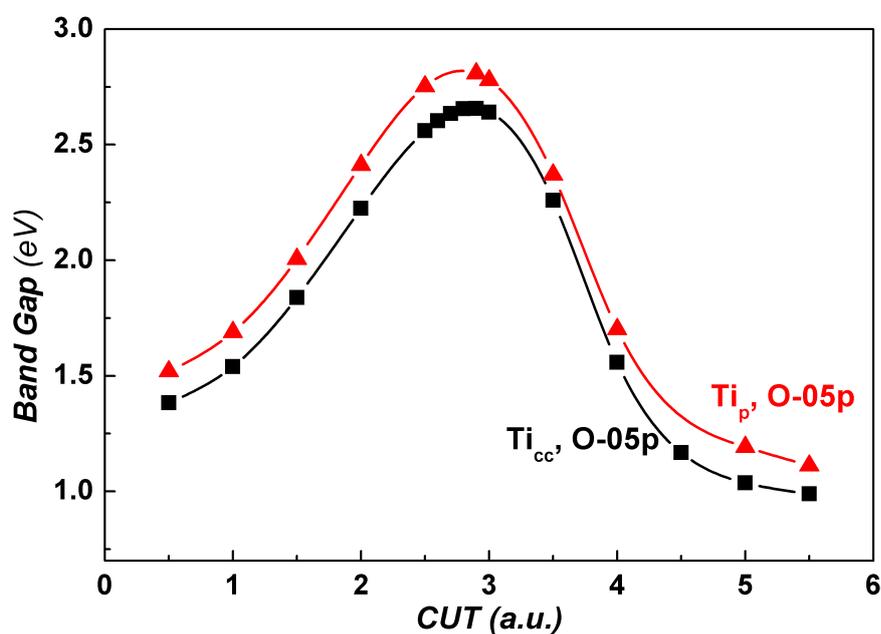
### 3.5.3 Resultados

#### Estrutura eletrônica do $\text{TiO}_2$ *bulk*

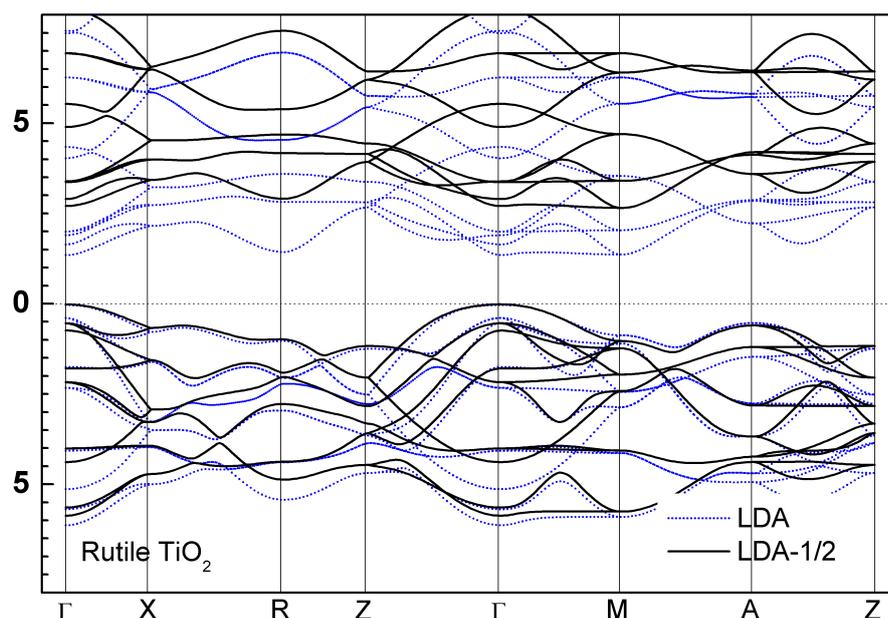
Como é usual no procedimento do LDA-1/2, somente os estados eletrônicos com elevada autoenergia, e que formam a borda do *bandgap*, devem ser perturbados no pseudopotencial. Na maioria dos casos, correspondem aos estados que formam o topo da banda de valência (mais localizados do que o fundo da banda de condução, que tem autoenergia desprezível), derivados dos ânions dos semicondutores. No caso do  $\text{TiO}_2$ , somente a autoenergia do orbital O(2p) foi considerada. O potencial de autoenergia foi cortado em um raio (CUT) de 2,9 unidades atômicas (vide Fig. 3.22).

Tendo estabelecido o valor de CUT do pseudopotencial do oxigênio, calculamos a estrutura de bandas do  $\text{TiO}_2$  rutilo com LDA e LDA-1/2. Encontramos um band gap com LDA-1/2 entre 2,7 e 3,0 eV para a rutilo, direto no ponto  $\Gamma$  da ZB, em boa concordância com o valor experimental de 3,03 eV. Comparamos as estruturas de bandas do LDA e o LDA-1/2 na Fig. 3.23. Note que a abertura dos band gaps, substancialmente maiores com LDA-1/2, corrigindo a tendência do LDA em subestimá-los.

A Tabela 3.10 é um resumo dos resultados importantes obtidos para o  $\text{TiO}_2$  *bulk*, comparados às diferentes técnicas e experimentos. Cientes da sensibilidade do band gap como função do parâmetro de rede, tabelamos os seus valores calculados com parâmetros de rede teóricos (LDA e GGA, calculados com Siesta e VASP) e experimentais. Também mostramos resultados obtidos para *bulk* com o Wien2k, LDA e LDA-1/2. Há uma concordância muito boa entre os valores obtidos com o VASP-GGA e os experimentais e as consequentes diferenças nos *bandgaps* foram mínimas. Uma questão que precisa ser resolvida é a construção de um pseudopotencial adequado para as simulações com o Siesta. Na primeira coluna da Tab. 3.10, rotulamos os tipos de pseudopotencial usados. Em nossa notação, LDA-1/2 PP se aplica ao oxigênio. Testamos três tipos de pseudopotencial de Ti: (i) Ti, significando titânio com a habitual configuração eletrônica de valência  $s2d2$ ; (ii)  $\text{Ti}_{cc}$ , significando Ti ( $s2d2$ ) com correções de caroço e (iii)  $\text{Ti}_p$ , significando Ti com elétrons  $p$  explicitamente como parte da configuração de valência. Além



**Figura 3.22:** Gráfico de  $E_g$  em função do parâmetro de corte  $CUT$ , para o  $TiO_2$ , usando tanto o  $Ti_p$  (triângulos/linha vermelha) como o  $Ti_{cc}$  (quadrados, linha preta). O-05p significa correção LDA-1/2 com  $CUT$  no orbital  $p$ . O  $CUT$  extremo escolhido é aproximadamente 2,9 unidades atômicas. Note que há uma pequena diferença no  $E_g$  se usarmos elétrons  $p$  na valência ou um pseudopotencial com correções de caroço. Ainda, os raios de truncamento  $CUT$  são os mesmos para ambos os casos. Os pontos calculados são conectados por *splines*, para guiar os olhos.



**Figura 3.23:** Estrutura de bandas para a rutile  $\text{TiO}_2$  *bulk*, mostrando o alargamento de  $E_g$  devido à correção de autoenergia. O  $E_g$  LDA-1/2 neste gráfico é 2,70 eV, enquanto o LDA resulta em  $E_g=1,38$  eV (vide Tab. 3.10). A largura da banda  $p$  é de 5,26 eV.

disso, na primeira coluna, LDA significa oxigênio não-corrigido (com LDA-1/2), e LDA-1/2 significa correção de autoenergia no O. Como exemplo, "LDA-1/2+Ti" significa oxigênio com correção LDA-1/2 mais titânio não corrigido. Nossos resultados LDA-1/2 para a rutile, na faixa de 2,7-3,0 eV, estão em acordo com o valor experimental de 3,0 eV, e muito mais razoáveis que os 4,0 eV obtidos por Kotani *et al* [191] com a metodologia QSGW, e semelhante aos 2,9 eV obtidos por Thomazi *et al* [192] usando um modelo de *quasi*-partícula para corrigir o band gap LDA, então usado para ajustar a o potencial de correção "on-site" de auto-interação (SIC) LDA+ $U^{SIC}$ . Em comparação para o  $\text{TiO}_2$  anatase, nosso resultado LDA-1/2 de band gap de 3,1 eV, usando  $\text{Ti}_{cc}$ , está muito próximo do valor experimental de 3,2 eV, enquanto Guerra *et al* [193] encontram um *bandgap* mais largo, de 3,8 eV, usando a abordagem GW. Usamos para o resto dos cálculos pseudopotenciais de Ti com elétrons  $p$  explicitamente na valência.

### Sistema sem polarização de *spin*

Para o  $\text{TiO}_2$  N-dopado, consideramos as autoenergias de ambos os orbitais N( $p$ ) e O( $p$ ) em nossas simulações LDA-1/2. Começamos sem considerar a polarização de *spin*. No entanto, como o estado fundamental do sistema dopado com um N é um dubleto de *spin*, comparamos nossos resultados LDA-1/2 com os de alguns trabalhos teóricos [4, 182]. Discutimos também os

**Tabela 3.10:** Tabela mostrando uma comparação de  $E_g$ s eletrônicos calculados usando parâmetros de rede experimentais (Exp. LP, Coluna 2) [8] e teóricos [GGA (GGA LP, Coluna 3), LDA (LDA LP, Coluna 4)] para a rutile  $\text{TiO}_2$  *bulk*. Valores LDA calculados com o código Siesta usam pseudopotenciais Ti correspondentes a cada linha da primeira coluna da tabela. Valores do Wien2k são mostrados para comparação com resultados obtidos com métodos de pseudopotenciais.  $E_g$ s GW/LDA+U, quando disponíveis, são mostrados.  $E_g$  experimentais da rutile e anatase são 3,02 eV [9] e 3,20 eV [10], respectivamente.  $\text{Ti}_{cc}$  significa PP de Ti com correções de caroço;  $\text{Ti}_p$  significa PP de Ti com elétrons  $p$  na valência.

Método	Band gap [eV]		
	Exp. LP <sup>a</sup>	GGA LP <sup>b</sup>	LDA LP <sup>c</sup>
LDA	1,504	1,501	1,512
VASP/GGA	1,822	1,790	2,065 <sup>d</sup>
WIEN2k/LDA	-	-	1,86
WIEN2k/LDA-1/2 <sup>e</sup>	3,17	-	3,25
LDA+ $\text{Ti}_{cc}$	1,387	1,383	1,364
LDA+ $\text{Ti}_p$	1,524	1,518	1,479
LDA-1/2+Ti	2,966	2,961	2,959
LDA-1/2+ $\text{Ti}_{cc}$	2,668	2,662	2,636
LDA-1/2+ $\text{Ti}_p$	2,819	2,813	2,769
LDA-1/2+ $\text{Ti}_{cc}$ (anatase $\text{TiO}_2$ )	3,08	-	-
LDA+U [192]	2,9	-	-
QSGW [191]	4,0	-	-
GW (anatase $\text{TiO}_2$ ) [193]	-	-	3,79 <sup>f</sup>

<sup>a</sup>  $a=4,587$  Å,  $c=2,954$  Å, Experimental

<sup>b</sup>  $a=4,628$  Å,  $c=2,967$  Å, VASP-GGA

<sup>c</sup>  $a=4,618$  Å,  $c=3,033$  Å, Siesta-LDA,  $\text{Ti}_{cc}$

$a=4,498$  Å,  $c=2,937$  Å, Siesta-LDA

$a=4,525$  Å,  $c=2,944$  Å, Siesta-LDA,  $\text{Ti}_p$

<sup>d</sup> Calculated using LDA,  $\text{Ti}_{cc}$ .

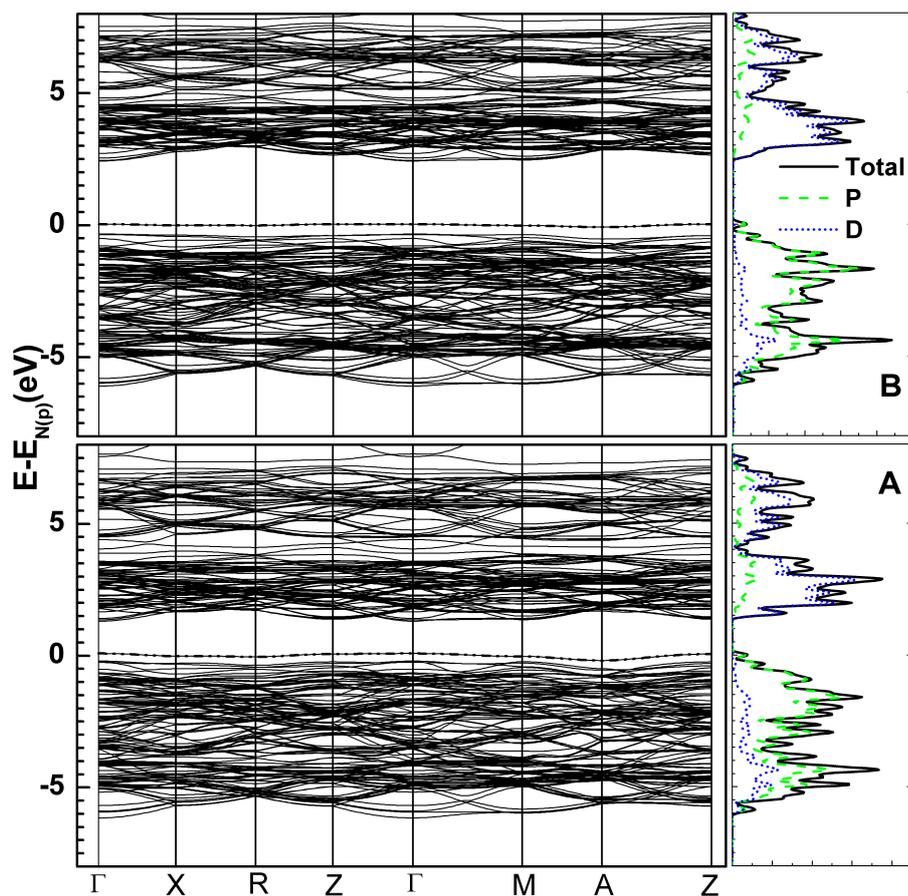
<sup>e</sup> Using CUT [ $O(p)$ ] = 2,6 a.u.

<sup>f</sup>  $a=3,805$  Å,  $c=9,781$  Å, anatase  $\text{TiO}_2$  latt. par. calculated with GW [193]

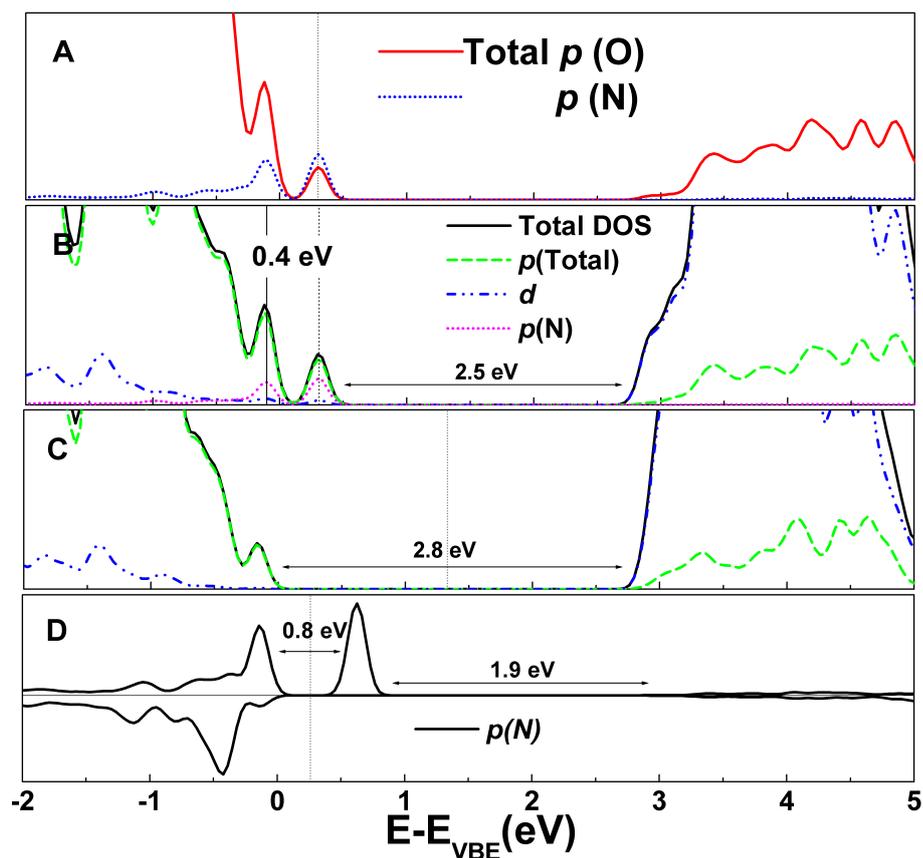
sistemas com polarização de *spin* na Sec. 3.5.3. Todas as posições atômicas foram relaxadas até que as forças fossem menores que 0,04 eV/Å.

Após a relaxação, encontramos que os comprimentos de ligação Ti-N na super célula substitucionalmente dopada com N são 1,993, 2,027, e 2,045 Å. Em comparação com os comprimentos de ligação Ti-O da rutile não-dopada (duas ligações de comprimentos 1,967 Å e uma de 2,010 Å) há um pequeno alongamento e distorção. Uma análise de Bader, de cargas parciais, Ref. [194], indicou que os átomos de Ti perdem 1,3 elétrons, enquanto que os átomos de O ganham 1,13 elétrons. O nitrogênio dopante é também carregado negativamente, ainda que um pouco menos, contendo 1,02 elétrons. A Fig. 3.24 mostra a estrutura de bandas para o N-dopado TiO<sub>2</sub>. Comparada ao caso sem dopagem, há um nível localizado 0,40 eV acima do topo da banda de valência, em acordo com trabalho experimental recente [178]. Com a correção de autoenergia, a banda de valência e as larguras das bandas *p* sofrem uma contração bem pequena. Nota-se que a dispersão do mais alto orbital cristalino ocupado (HOCO) é muito pequena, implicando que, com a fotoexcitação, o buraco (de carga) gerado nesse material não será muito móvel e, portanto, será incapaz de difundir-se para longe, antes que haja recombinação de éxcitons.

Também calculamos as projeções dos diferentes orbitais atômicos sobre os átomos de Ti, O e N, vide Fig. 3.25. Uma inspeção revela uma forte contribuição de orbitais *d* do Ti à banda de condução, e orbitais *p* dos ânions à banda de valência. No entanto, dopar com N significa inserir elétrons N(*p*) na banda de valência, como pode ser visto na Fig. 3.25B. Isto tem um efeito de reduzir o isolante TiO<sub>2</sub>, pois remove-se um elétron por oxigênio substituído, fazendo o sítio substitucional mais positivo. Isto desloca o nível de Fermi de modo a aproximá-lo do topo da banda de valência. Na Fig. 3.25A plotamos as contribuições de elétrons O(*p*) e N(*p*). O pico de 0,40 eV sobre a banda de valência é devido principalmente aos elétrons N(*p*), mas também apresentam um caráter de O(*p*). Entretanto, isto não é suficiente para provar que há diminuição do *bandgap* causada por estados N(*p*). A contração do *bandgap* contradiz o trabalho teórico da Ref. [183]. Adicionalmente, a largura total da banda *p* é aumentada de aproximadamente 0,60 eV (ou 0,20 eV, se não considerarmos os estados N(*p*)). Análise populacional de cargas de Mulliken [195] encontra uma quantidade pequena de sobreposição de cargas de O e N. Ademais, como mostrado no gráfico do estado ocupado mais alto, há uma nítida sobreposição entre átomos N e O, vide Fig. 3.26. Contudo, como o HOCO (que é composto primariamente por N(*p*)) está separado da banda de valência derivada de O(*p*), atribuímos o aumento observado na atividade fotocatalítica a um estado de defeito. O nível de Fermi está preso ao estado de defeito.



**Figura 3.24:** Estrutura de bandas da rutile  $\text{TiO}_2$  dopada com N calculada com LDA (A) e LDA-1/2 (B). O zero de energia está na banda  $N(p)$ . Um efeito da correção de autoenergia é um deslocamento rígido das bandas, sem alterar sensivelmente seus formatos e larguras. Como um resultado importante, a largura da banda  $p$  é praticamente a mesma no LDA-1/2, como pode ser visto no gráfico de PDOS. A distância da banda  $N(p)$  ao topo da banda de valência (VB) vai de 0,3 eV a 0,4 eV em (B). À parte do deslocamento rígido nas bandas de (A) para (B), há também alguma tendência de localização dos níveis no topo da banda de valência, como pode ser visto na banda  $N(p)$ .

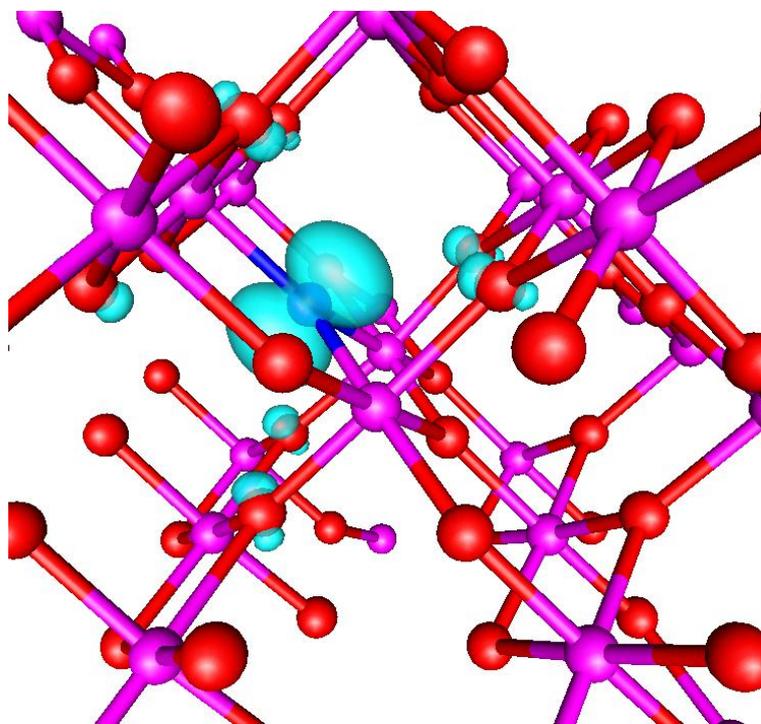


**Figura 3.25:** Contribuições das espécies N e O na densidade de estados. A substituição por N atua como uma dopagem tipo "p". (A) é a PDOS sobre os orbitais  $p$  no sistema dopado com N, (B) é o mesmo de (A), porém usando DOS total para mostrar a comparação dos outros níveis com o DOS total, (C) é o PDOS e DOS total para o sistema neutro (sem N), e (D) é o PDOS para níveis  $N(p)$  como calculado com polarização de *spin*, em concordância qualitativa com a Ref. [4], com o diferencial de ter um valor de  $E_g$  confiável (2,0 eV) (Vide Sec. 3.5.3). A referência da energia está em VBM. Linhas verticais pontilhadas representam os níveis de Fermi. DOS negativa significa *spin* para baixo.

### Sistema com polarização de *spin*

Nós argumentamos que há algumas razões fundamentais para os resultados contraditórios relatados na literatura. Primeiro, a maioria dos modelos teóricos é simplificada. Em particular, substituição aniônica implicaria, por motivos de compensação de carga, ou a presença de vacâncias de ânions ou cátions intersticiais. Um trabalho experimental recente em  $\text{TiO}_2$  anatase [181] argumenta que N-dopagem favorece também a criação de vacâncias de O no cristal, ainda que tenha sido mostrado que a N-dopagem em  $\text{TiO}_2$  é possível sem a criação de defeitos  $\text{Ti}^{3+}$  [180], um modelo de estrutura razoável, que manteria a neutralidade de cargas, teria uma rede de  $\text{TiO}_2$  com N dopantes e O vacantes. Retornaremos a isso adiante. Em segundo lugar, ainda que nossos cálculos sem polarização de *spin* concordem com outros trabalhos teóricos que tentam explicar o experimento através da posição de níveis de defeito [183, 184], nossos resultados de polarização de *spin* não concordam com os mesmos. Uma comparação entre os dois casos é mostrada na Fig. 3.25. Da Fig. 3.25D notamos que, para o sistema *spin*-polarizado, o pico dos estados  $N(p)$  está 0,8 eV acima do topo da banda de valência, ao invés de 0,4 eV como no caso sem polarização de *spin* (Fig. 3.25B). O estado de defeito está mostrado na Fig. 3.26, e está principalmente preso ao átomo N. No entanto, há também alguma sobreposição com oxigênios adjacentes. Com relação às energias de transição óptica, diferentes gaps de transição óptica seriam medidos para fótons com diferentes polarizações, correspondendo a transições de *spin*-para-baixo de magnitude 2,8 eV, ou transições de *spin*-para-cima de magnitude 0,8 eV. Experimentos de fotoemissão podem ser usados para medir a polarização de *spin* e são realizados com elétrons no nível de Fermi, sendo vital determinar a posição correta do mesmo. Se desprezarmos a transição específica de *spin*-para-baixo entre o HOCO e o estado de defeito (de magnitude 0,8 eV), ou transições menos eficientes de dois-níveis (two-photons) do HOCO para o estado de defeito e posteriormente do estado de defeito para o fundo da banda de condução (magnitude 2,0 eV), as propriedades de adsorção óptica de  $\text{TiO}_2$  N-dopado são consideravelmente inalteradas se comparadas à rutile não-dopada. O resultado para o sistema não-polarizado em *spin* está em concordância com trabalho experimental recente [178]. O resultado com polarização de *spin* concorda com os trabalhos de Yang *et al.* [4]. Porém, há ainda um estado de defeito, já que sua largura é apenas de 0,09 eV, sem sobreposição com a banda de valência. Uma discussão sobre a física fundamental da rutile N-dopada necessita referir-se a que tipo de modelo estamos usando. Eletronicamente, o estado fundamental do sistema é um duplo de *spin*, todavia a diferença de energia entre os resultados com e sem polarização de *spin* é

apenas 0,08 eV. Esta é uma energia da mesma magnitude de efeitos térmicos. A polarização de *spin* obviamente afeta a estrutura eletrônica, posição do nível de Fermi, e propriedades ópticas, já que o sistema não-polarizado tem um *bandgap* mais largo.



**Figura 3.26:** Gráfico do estado HOCO (em azul claro) da supercélula de  $\text{TiO}_2$  dopada com N (LDA-1/2), em um nível de contorno de  $0,05e$ , indicando uma quantidade significativa de caráter  $\text{N}(p)$  mas também algum caráter  $\text{O}(p)$ . Átomos de Ti são representados por esferas rosas, átomos de O por esferas vermelhas e átomos de N por esferas azuis.

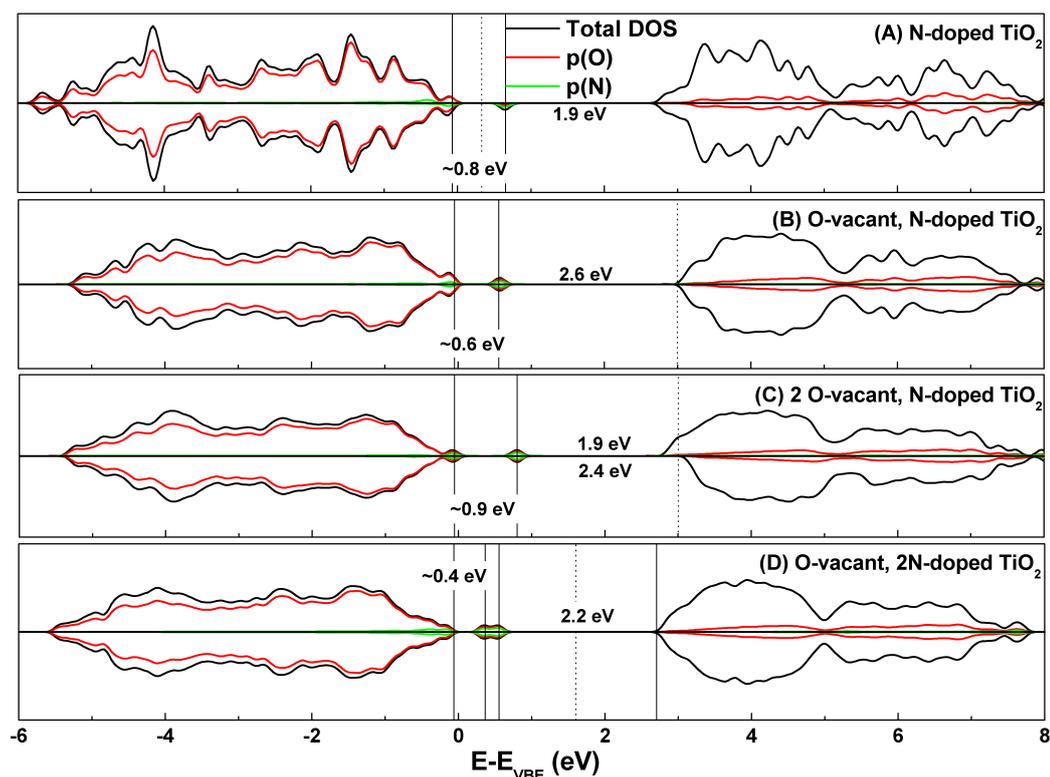
### Sistemas com compensação de cargas

Ainda que as densidades de dopantes em nossa super célula possam ser consideradas grandes se comparadas com os experimentos, nossos resultados indicam o papel vital que uma descrição correta dos dopantes N no cristal rutilo, incluindo vacâncias de O para que a neutralidade de cargas do sistema se mantenha, desempenha em determinar a estrutura eletrônica. Como discutido acima, substituição aniônica implicaria ou a presença de vacâncias de ânions, ou cátions intersticiais, para manter a neutralidade de cargas. Como os estados de oxidação para O, N e Ti são -2, -3 e +4, respectivamente, trocar um O por um N pode ser interpretado como algo análogo a inserir um  $\text{N}^{-3}$  em um ambiente de  $\text{O}^{-2}$ . Isso dá origem a um excesso de portadores de carga, uma situação energética desfavorável para a rede de  $\text{TiO}_2$  e que pode

resultar em uma situação favorável para a formação de vacâncias de oxigênio ou de titânios intersticiais. De fato, é provável que vacâncias de oxigênio devem coexistir com dopantes de nitrogênio na rede rutilo, em uma proporção de 1:2. Além disso,  $\text{TiO}_2$  rutilo deve ser reduzido moderadamente de modo a permitir dopagem com N nos sítios de ânions. Nós realizamos simulações, usando a mesma super célula usada para a rutilo N-dopada, para investigar os efeitos de uma ou duas vacâncias de átomos de oxigênio, na estrutura eletrônica do material dopado com N. Encontramos que o nível de Fermi desloca-se do topo da banda de valência para o fundo da banda de condução para ambos os níveis de vacâncias, com o nível de defeito tornando-se ocupado. O defeito no *bandgap* leva a uma energia de transição HOMO-LUMO menor [2,0 eV com relação ao  $\text{TiO}_2$  puro (2,8 eV)]. A vacância única de oxigênio na super célula não tem polarização de *spin*, enquanto a dupla vacância de oxigênio na super célula tem uma polarização no fundo da banda de condução e um alto momento magnético. Nós ainda analisamos alguns resultados de cálculos recentes usando LDA-1/2 para os sistemas defectivos, variando a concentração de defeitos e finalmente considerando a neutralidade de cargas. A sequência da Fig. 3.25 à Fig. 3.27 revela a importância do modelo de estrutura, nos resultados finais. Quando comparando a Fig. 3.25C à Fig. 3.27A, parece haver uma concentração de defeitos relativamente pequena, que produz uma banda localizada de impureza acima do topo da banda de valência, mantendo a energia de *bandgap* original. Com a adição de uma vacância de oxigênio (Fig. 3.27B) o número de defeitos é dobrado. Isso resulta em um deslocamento da borda de absorção, e um deslocamento no nível de Fermi para perto do fundo da banda de condução. A adição de uma segunda vacância de oxigênio (Fig. 3.27C) resulta que o nível de Fermi para um *spin* torna-se preso à banda de condução, o que pode ser interpretado como um preenchimento de banda (*band filling*). Há também alguma polarização do mínimo da banda de condução. Também calculamos os efeitos de dopagem múltipla com nitrogênio, *i.e.* com dois dopantes N maximamente separados na super célula, e uma vacância única de O, que também representa um modelo com cargas balanceadas, vide Fig. 3.27D. Com base nos argumentos de compensação de cargas apresentados acima, este é provavelmente o sistema fundamental. Surpreendentemente, esse sistema tem uma estrutura eletrônica semelhante àquela do sistema não-polarizado e com único dopante N, em que obtivemos valores semelhantes para os *bandgaps* eletrônicos. Este modelo, porém, tem uma concentração alta de defeitos.

Para resumir a Seção, da Fig. 3.25B à Fig. 3.27A o nível de defeito advindo do nível  $p(\text{N})$  cresce de 0,4 a 0,8 eV. No entanto, o sistema é um dubleto, e sem neutralidade de cargas. Variando a concentração de vacâncias de O não altera o resultado básico, que é um modelo com

polarização de *spin*. Um sistema com neutralidade de cargas (D) mostra um nível de defeito e um deslocamento para o vermelho na energia de *bandgap*, que concorda com experimentos recentes [178]. Obviamente, podem haver distorções dadas às limitações do modelo de estrutura, à medida que a concentração de defeitos torna-se alta.



**Figura 3.27:** PDOS para o  $\text{TiO}_2$  dopado com N, com concentração variável de defeitos. A sequência mostra o "pinning" do nível de Fermi, do caso dopado com N (A) ao sistema dopado com N + simples vacância de O (B), o sistema dopado com N + duas vacâncias de oxigênio (C), e o sistema dopado com dois N + uma vacância de O (D), vide texto. Somente para o caso (C), e somente na condução, o material apresenta dependência do *spin*. Referência em energia em VBM; linhas pontilhadas representam os níveis de Fermi.

### Convergência da posição do defeito com o tamanho da supercélula

Supercélulas grandes foram estudadas com LDA-1/2 para analisar possíveis mudanças nas posições dos estados de defeitos de  $E_g$  introduzidos pelo nitrogênio substitucional. Realizamos cálculos em células (I)  $2 \times 2 \times 3$ , 72 átomos; (II)  $3 \times 3 \times 3$ , 162 átomos; (III)  $3 \times 3 \times 4$ , 216 átomos e (IV)  $4 \times 4 \times 4$ , 384 átomos. Baseados na energia de formação de defeitos dada por

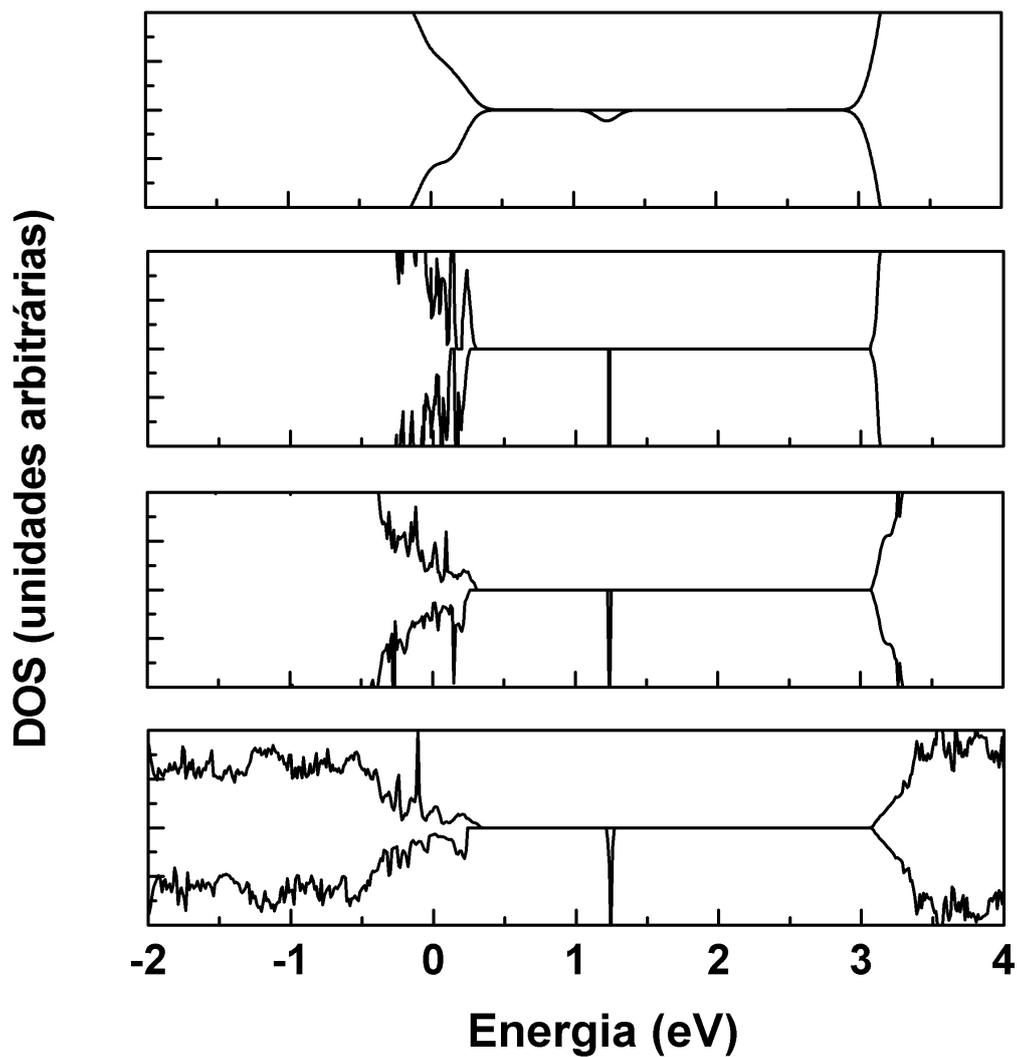
$$E_f = E_{tot}(Ti_\delta O_{2\delta-1}N) + E_{tot}\left(\frac{1}{2}O_2\right) - E_{tot}(Ti_\delta O_{2\delta}) - E_{tot}\left(\frac{1}{2}N_2\right), \quad (3.1)$$

conseguimos energias de formação convergidas em 4,94 eV, 4,94 eV e 4,96 eV para (I), (II) e (III), respectivamente. Testes de convergência com respeito às malhas de pontos k's foram feitos, com resultados convergidos para uma malha 2x2x2 de Monkhorst-Pack. A Figura 3.28 mostra os gráficos de DOS para as configurações de supercélulas, com número de átomos crescente de baixo para cima. Notamos que, independente do tamanho da supercélula, a posição do nível de defeito no *bandgap* permanece inalterada com relação ao topo da banda de valência. A DOS da supercélula maior (384 átomos) foi traçada com um maior alargamento dos níveis. A importante conclusão aqui é de que a posição do defeito obtida com a supercélula menor está convergida com relação às supercélulas maiores, sendo os resultados com relação às supercélulas menores convergidos em função dos tamanhos das mesmas.

### 3.5.4 $Ti_{1-\delta}O_4N$

#### Introdução

Além do que foi mencionado anteriormente sobre os materiais fotocatalíticos como potencial melhoria do problema da produção de hidrogênio, vale mencionar alguns problemas intrínsecos dos materiais. Em princípio, qualquer material semiconductor poderia ser um material fotocatalítico. Porém, a eficiência de um fotocatalítico semiconductor em converter a luz incidente em portadores de carga com mobilidade depende de vários fatores. Mencionaremos os principais. Primeiro, a produção de fotoportadores é maximizada quando o  $E_g$  é aproximadamente da mesma energia do pico de distribuição de energias dos fótons incidentes, *i.e.* luz visível com energia de 2,5 eV - que corresponde a aproximadamente 500 nm em comprimento de onda, na região do visível próxima do verde. Segundo, é importante separar o par de éxcitons de modo a prevenir a recombinação de cargas. Isto é atingido modificando-se a estrutura eletrônica de modo a aumentar a dispersão centro/borda (ou diferença) do HOMO ou LUMO, sendo que grandes dispersões reduzem a massa efetiva, e portanto maximizam a mobilidade de cargas. Em particular, como mencionamos, o  $TiO_2$  é o material fotocatalítico mais estudado, tanto teoricamente como experimentalmente, desde sua descoberta como fotocatalizador [176, 177]. Infelizmente seu  $E_g$  é muito largo (da ordem de 3,1 eV para a rutilo [9] e 3,3 eV para a anatase [10]) para fotocatalise no visível. Por isso, é desejável um material derivado e com  $E_g$  menor, de aproximadamente 2,5 eV, para tornar o material mais eficiente para fotoconversão.



**Figura 3.28:** PDOS para o TiO<sub>2</sub> dopado com N, com concentração variável de defeitos. De baixo para cima, resultados para supercélulas 2x2x3, 3x3x3, 3x3x4 e 4x4x4. Vemos que a posição do nível de defeito com relação ao topo da banda de valência está convergida já na supercélula menor.

Analizamos a alternativa do  $\text{TiO}_2$  dopado com N [178,179] e com vacâncias de O, e nesta seção analisaremos uma nova solução. Recentemente, um novo filme de *oxinitreto* foi sintetizado [11]. Tal material consiste de um TiON do grupo *Cmcm* baseado em uma substituição de N na fase ortorrômbica da estrutura  $\alpha\text{Ti}_3\text{O}_5$ . A descoberta foi reportada como a primeira substituição aniônica em oxinitretos para a estrutura *anosovite* do tipo TiON [11]. Tal material mostrou atividade fotocatalítica melhor que o  $\text{TiO}_2$ . A capacidade fotocatalítica foi determinada usando testes de degradação de ácido *esteárico*<sup>1</sup> com luz de comprimento de onda 254 nm [11]. Para o estudo do  $\text{Ti}_{1-\delta}\text{O}_4\text{N}$ , foi importante primeiro a validação do LDA-1/2 com o  $\text{TiO}_2$ , para o qual existem muitos resultados experimentais. Analisaremos modelos atômicos com diferentes concentrações de defeitos observados experimentalmente.

### Métodos

Para o LDA-1/2, usamos os mesmos valores de corte (CUT) para oxigênio e nitrogênio dos cálculos do  $\text{TiO}_2$  dopado com N. Usamos basicamente o Siesta [61]. Todas as relaxações foram feitas com pseudopotenciais LDA na parametrização de Perdew-Zunger [26]. Os pseudopotenciais de Ti foram construídos com a distribuição eletrônica de valência como  $[\text{Ar}]3p^63d^24s^2$ , sem correções não-lineares de caroço. A ZB foi amostrada com uma malha de  $2 \times 2 \times 2$  pontos  $k$ 's de Monkhorst-Pack [62] para todos os cálculos de  $\text{Ti}_{1-\delta}\text{O}_4\text{N}$ . O conjunto de base usado foi a DZP, com o parâmetro *energy shift* do Siesta de 0,02 eV. Como uma recomendação do método LDA-1/2, usamos valores experimentais de constantes de rede. Nossa célula primária de *Cmcm*  $\text{Ti}_{1-\delta}\text{O}_4\text{N}$  tem vetores de rede de  $3,80 \times 9,65 \times 9,87\text{Å}$  (muito próximos de  $3,84 \times 9,85 \times 10,04\text{Å}$  dos parâmetros de rede encontrados com relaxação usando LDA). Uma célula maior, de 96 átomos, foi considerada para cálculos com defeitos, consistindo do múltiplo  $3 \times 1 \times 1$  da célula primária *Cmcm*. Consideramos válido o teste de convergência realizado para o  $\text{TiO}_2$  rutilo dopado com N, Sec. 3.5.3. Neste caso particular, nenhum N ou O foi removido. Seguindo o experimento, removemos um átomo de Ti1 ou de Ti2 em particular, como mostram os resultados experimentais de difração de nêutrons. Aqui, rotulamos de Ti1 e Ti2 os átomos de titânio com 1 ou 2 nitrogênios (primeiros) vizinhos, respectivamente. Vamos rotular os sistemas defectivos como  $\text{Ti}^{ab}$ , sendo "a" e "b" os números de vacâncias de Ti1 e Ti2, respectivamente.

---

<sup>1</sup>Ácido esteárico -  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$  - é muito utilizado para testar a capacidade fotocatalítica. Uma solução de 0,01 M de ácido em metanol foi utilizada para depositar por evaporação uma fina camada de ácido sobre os filmes de óxido de titânio e oxinitreto. Estes filmes foram expostos sob luz de 254 nm para degradar, por fotoativação, o ácido esteárico

Nessa notação,  $Ti^{00}$  é o sistema sem vacâncias. Nosso procedimento foi comparar as estruturas eletrônicas dos sistemas (modelos)  $Ti^{10}$ ,  $Ti^{20}$ ,  $Ti^{01}$ ,  $Ti^{02}$  e  $Ti^{11}$ . A célula unitária é mostrada na Fig. 3.29.

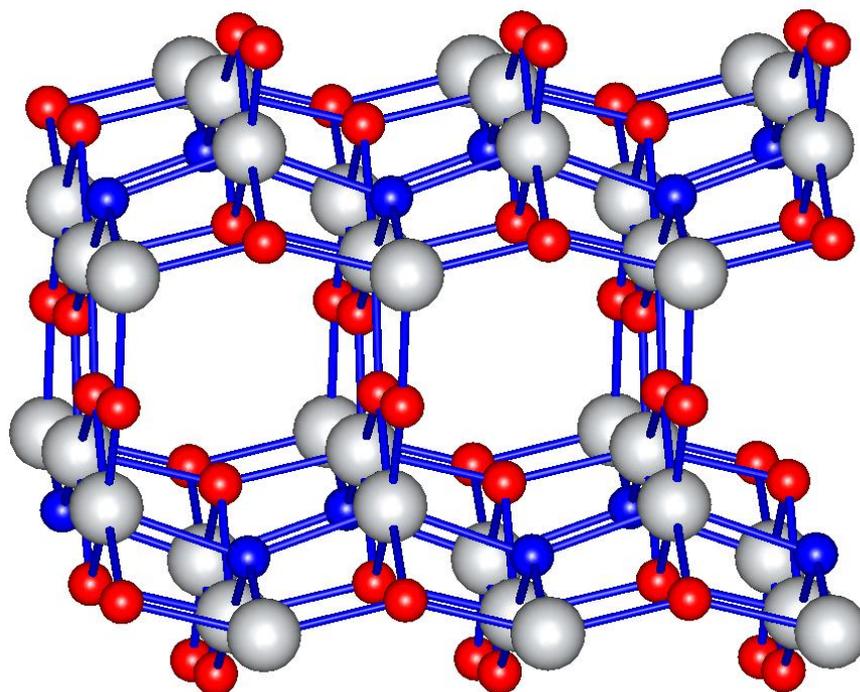
Para verificar nossa abordagem, comparamos as estruturas de bandas do  $Ti_3O_5$  na fase anovite, bem como o  $Ti_3O_5N$ . Encontramos o  $E_g$  LDA-1/2 de 5 meV para o  $Ti_3O_5$ , e 0,07 meV para o  $Ti_3O_5N$ , indiretos.  $Ti_3O_5$  possui estrutura monoclinica à temperatura ambiente. Experimentalmente a célula ortorrômbica possui vetores de rede  $a=3,798\text{\AA}$ ,  $b=9,846\text{\AA}$ ,  $c=9,988\text{\AA}$ , sendo estável somente para temperaturas acima dos 510 K [196]. É possível que o  $TiON$  seja instável também, a não ser que apresente vacâncias de Ti, o que merece um estudo mais aprofundado. Note que, na Fig. 3.30 os níveis de Fermi estão sempre no fundo da banda de condução, com largos  $E_g$ s abaixo. Lembrando que o  $Ti_3O_6$  é neutro, se retirarmos um átomo de O, deveremos ter vacâncias de Ti ou O intersticiais para compensar as cargas. Supondo os números de oxidação +3 e -2 para o Ti e O, respectivamente, então temos  $3(+3) + 5(-2) = -1$  elétron. Nesse caso, temos excesso de elétrons, como em um semiconductor dopado negativamente. Substituir O por N pode mudar a situação, já que o N tem número de oxidação -3. Nesse caso, a necessidade de vacâncias de Ti poderia explicar parcialmente a estabilidade observada. É possível que o  $Ti_3O_5$  possua a fase Magneli, com ambas as espécies  $Ti^{3+}$  e  $Ti^{4+}$ . Se for este o caso, então dois íons 3+ e um 4+ garantiriam a neutralidade de cargas.

## Resultados

A Tabela 3.11 mostra a comparação entre comprimentos de ligação experimentais e calculados. Mantivemos os vetores da célula unitária nos valores experimentais, como em quase todo nosso procedimento com LDA-1/2. Relaxamos, portanto, somente as posições atômicas. Os resultados da Tab. 3.11 mostram boas concordâncias com o experimento, e podemos esperar uma boa concordância nos ângulos de ligação, como consequência, o que favorece nosso modelo.

As ocupações fracionárias para Ti1 e Ti2, de multiplicidades de Wyckoff 4c e 8f, são de 0,93 e 0,96, respectivamente [11]. Nossos cálculos LDA de energias totais mostram que uma comparação das energias totais dos sistemas com vacâncias de Ti1 e Ti2 revela que o primeiro possui energia 0,12 eV mais baixa. A situação não se altera mesmo após relaxações das posições atômicas, quando a diferença foi de 0,11 eV, de acordo com os experimentos.

A Figura 3.30 mostra as densidades de estados projetadas sobre os orbitais atômicos, para as várias situações de vacâncias. Há uma variação considerável do  $E_g$  ( $\approx 2,35$  eV a  $\approx 4,35$  eV) dependendo do tipo de vacância no sistema. Observamos uma separação na banda de valência

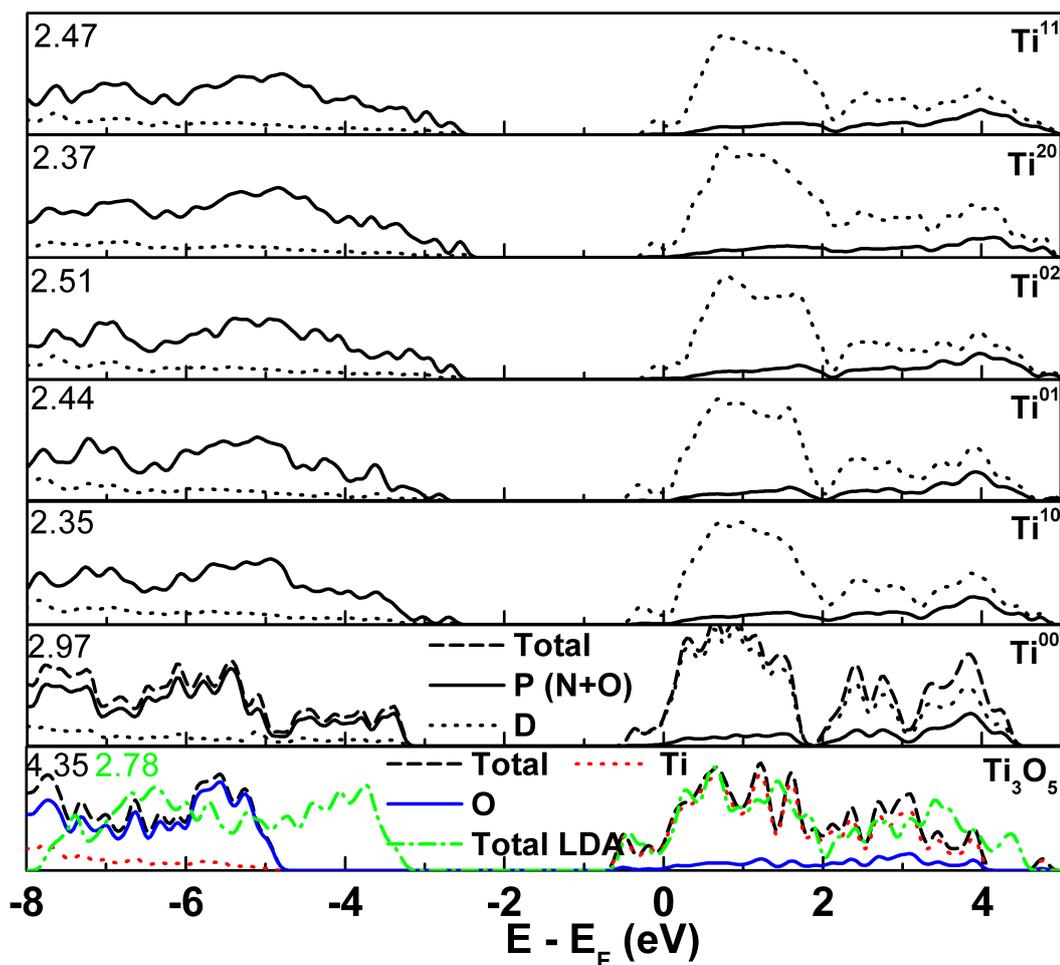


**Figura 3.29:** Modelo bastão e esfera para o *Cmc m* TiON, em supercélula de 3x1x1. Azul para N, vermelha para O, cinza para Ti.

para o sistema  $\text{Ti}^{10}$ . A banda de condução mantém-se não-modificada para  $\text{Ti}^{10}$  ou  $\text{Ti}^{01}$ , mas há um pequeno decréscimo na energia do topo da banda de valência indo de  $\text{Ti}^{10}$  para  $\text{Ti}^{01}$ .

### Conclusões

Em resumo, realizamos simulações do  $\text{TiO}_2$  rutilo N-dopado, usando a técnica de correção de autoenergia DFT-LDA-1/2. O *bandgap* calculado do sistema ideal está em acordo com o experimento, e enfatizamos que nossos resultados são confiáveis já que a estrutura eletrônica completa foi obtida por primeiros princípios. Com relação à discussão controversa encontrada na literatura do assunto, nossas simulações LDA-1/2 mostram que um simples dopante N substitucional cria um nível de defeito 0,4 eV acima do topo da banda de valência, reduzindo o *bandgap* pela mesma quantidade. No entanto, as simulações com polarização de *spin* (sistema sem neutralidade de cargas) indicam a presença de um nível de defeito dentro do *bandgap* natural, 0,8 eV acima do topo da banda de valência. A diferença em energias totais entre os sistemas com e sem polarização de *spin* é relativamente pequena, sendo da mesma ordem da energia térmica à temperatura ambiente. Ainda que os sistemas com e sem polarização de *spin*, descritos acima, resultam em bons valores de *bandgap*, semelhantes aos encontrados ex-



**Figura 3.30:** PDOS para as várias estruturas defectivas, calculadas usando LDA-1/2. Os valores nos cantos superiores esquerdos são os *bandgaps* em eV. Há um equilíbrio do *bandgap* causado por, de um lado, vacâncias de Ti; por outro lado, o *bandgap* depende da quantidade de carga no sistema, que influencia na posição do nível de Fermi fixando-o na banda de condução. O *bandgap* experimental é 2,6(1) eV [5].

**Tabela 3.11:** Tabela mostrando uma comparação de comprimentos de ligações experimentais e teóricos, para diferentes ambientes químicos. Seguimos a Ref. [11] e rotulamos O1 e O2 os átomos de oxigênio com 4 e 3 titânios vizinhos, respectivamente. A primeira coluna mostra o átomo central. As linhas encontram o primeiro átomo vizinho, se aplicável. Em colchetes, os valores experimentais [11], para comparação.

Central atom	Ti1	Ti2	O1	O2	N
↓					
<b>Ti1</b>			1,958(x2);2,178 [1,957;2,159]	1,857;2,079 [1,861;2,026]	1,970 [2,027]
<b>Ti2</b>			2,158;2,130 [2,095]	1,924;1,936 [1,947]	2,029;1,994 [2,021]
<b>O1</b>	2,124;1,976;1,965 [2,159;1,957(x2)]	2,158 [2,095]			
<b>O2</b>	2,086;1,892 [2,026;1,861]	1,934 [1,947]			
<b>N</b>	2,207;1,892 [2,027(x2)]	2,003(x2) 2,021(x2)			

perimentalmente, nosso melhor modelo, onde consideramos a neutralidade de cargas de ligação química com a compensação das substituições de N pelas vacâncias de O, dão resultados (*e.g.* posição da banda de defeito com relação a VBM e CBM) em melhor concordância com experimentos demonstrando, portanto, que haverá um *redshift*, ou deslocamento para o vermelho, na absorção. Este resultado indica a importância do *spin* no sistema, ainda que seja simples o modelo. Além disso, a presença de vacâncias de O, combinadas com os dopantes N, muda a posição do nível de Fermi, permitindo que o nível de defeito torne-se ocupado em cálculos com polarização de *spin*, com os resultados finais em que a energia de transição HOCO-LUCO é reduzida por 0,8 eV no TiO<sub>2</sub> rutilo. A maioria das simulações anteriores, com modelos de TiO<sub>2</sub> dopados com N falham ao não considerarem polarização de *spin* e vacâncias de oxigênio para balanceamento de cargas, e podem não ser modelos suficientemente precisos para representar o sistema real. Nossa análise mais acurada reflete melhor a complexidade de interações entre defeitos que reduzem o *bandgap* no sistema real, e segundo nosso conhecimento, ainda não foram ainda discutidos na literatura. Com esses resultados, do TiO<sub>2</sub> ideal ao defectivo, provamos que a técnica LDA-1/2 é confiável e precisa para o cálculo de E<sub>g</sub>s, propriedades de estados excitados e de defeitos. O LDA-1/2 também mostra grande vantagem de baixo custo computacional, se comparado ao GW, e a liberdade de parâmetros ajustáveis, como necessita o LDA+U, sendo portanto um método de grande utilidade para o estudo de sistemas grandes, como modelos de materiais fotocatalíticos e nanoestruturados. Por fim, tivemos a oportunidade

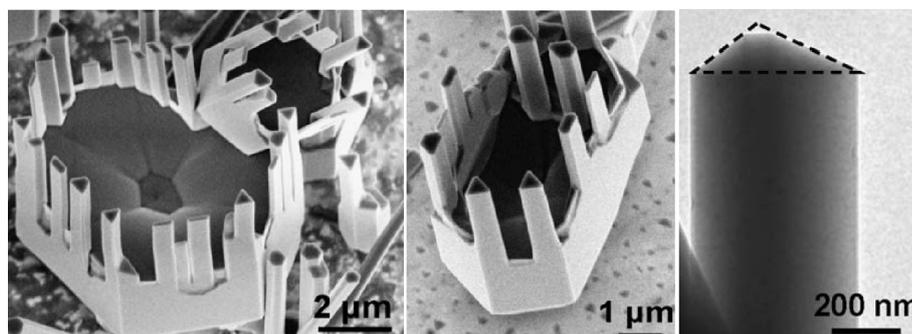
de estudar o sistema oxinitreto  $\text{Ti}_{3-\delta}\text{O}_4\text{N}$ , que mostrou-se mais eficiente para fotocatalise que o  $\text{TiO}_2$ . Foram estudados diversos modelos considerando as diferentes possibilidades de defeitos observadas experimentalmente. Obtivemos um  $E_g$  de 2,47 eV (1,3 eV para o cálculo LDA) para o sistema com vacâncias de Ti1 e Ti2, em excelente concordância com o valor experimental de 2,6(1) eV.

## 3.6 Fios Quânticos de ZnO

### 3.6.1 Introdução

Semicondutores de  $E_g$  largo surgiram como materiais importantes para a tecnologia de estado sólido de LASERs e LEDs azuis e ultra-violetas. Após a descoberta de estruturas derivadas do carbono, como os nanotubos (NTC), sua síntese ainda impõe desafios, como por exemplo a capacidade de controlar parâmetros geométricos, quiralidade e diâmetro, além dos altos custos envolvidos em sua fabricação. Neste contexto, usar outros tipos de estruturas como os nanofios (NF) para sintonizar ou ajustar parâmetros de semicondutores tornou-se um dos objetivos da pesquisa em ciência dos materiais, principalmente em sua vertente teórica. Neste contexto, o ZnO pode ser crescido em uma variedade de geometrias, como fios e faixas, e em orientações cristalográficas diversas, ainda que experimentalmente a direção  $[0001]$  seja a mais usada. Com o domínio das combinações de condições de crescimento, algumas propriedades como massa efetiva e *bandgap* podem ser ajustadas para uma dada aplicação tecnológica, fazendo das nanoestruturas de ZnO elementos úteis para a eletrônica e optoeletrônica. Como mostrado por Xu *et al* [197], NFs de ZnO em formato triangular podem exibir propriedades metálicas, além das propriedades semicondutoras herdadas do *bulk*. Tais propriedades dependerão da escala em que as ligações pendentes da superfície serão passivadas com o uso do hidrogênio.

A Figura 3.31 mostra uma imagem de microscopia eletrônica de nanofios de ZnO triangulares, feita por Wang *et al.*.



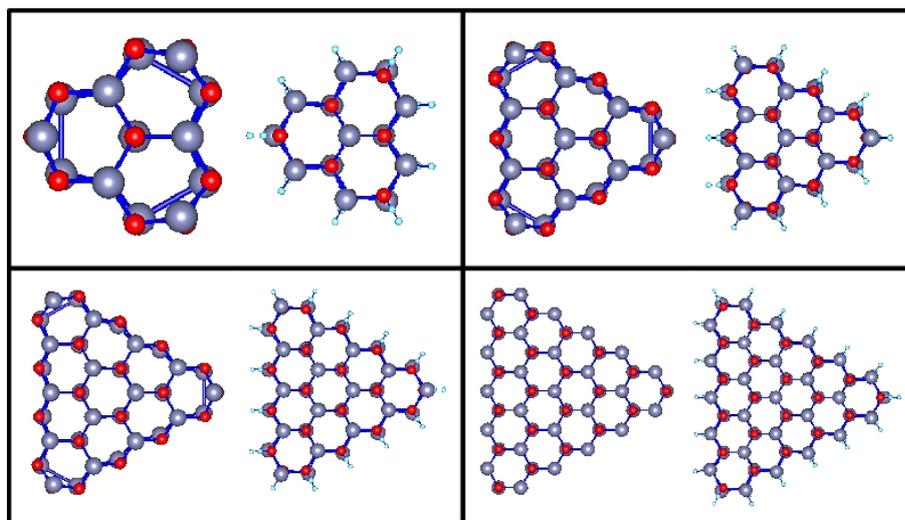
**Figura 3.31:** Nanofios triangulares de ZnO, como descobertos por Wang *et al.* [6]

No entanto, especialmente no contexto da pesquisa com ZnO, os métodos baseados em DFT para cálculos de estrutura eletrônica falham completamente, fornecendo o valor de  $E_g$  de apenas 0,8 eV, muito abaixo do valor experimental de 3,4 eV [7]. Tal característica da DFT em subestimar  $E_g$  pode levar ao perigo de conclusões precipitadas, principalmente no

caso do ZnO, onde tem-se uma complexa interação de orbitais na valência que raramente é bem descrita por métodos usuais. Dessa maneira, as conclusões sobre nos NFs não ficariam blindadas de tais perigos. Para que os nossos estudos teóricos em NFs de ZnO sejam úteis para os experimentalistas, aplicamos a correção LDA-1/2 para determinar com maior precisão sua estrutura eletrônica e estudar as origens e consequências dos estados de superfície antes e após a passivação com H.

### 3.6.2 Métodos

Neste trabalho, calculamos as estruturas eletrônicas do ZnO em sua fase unidimensional (1D), sob a forma de nanofios de diversos tamanhos, e comparamos com a estrutura eletrônica da fase *bulk*. O ZnO cristaliza na estrutura wurzita (WZ), sendo o eixo do NF escolhido como na direção [0001]. A geometria seccional resultante é triangular, e sua superfície foi totalmente passivada com H (rotulada como P), e totalmente não-passivada (rotulada como NP), (Fig. 3.32). Calculamos quatro estequiometrias diferentes, *i.e.*,  $(\text{ZnO})_{13}\text{H}_{18}$ ,  $(\text{ZnO})_{22}\text{H}_{24}$ ,  $(\text{ZnO})_{33}\text{H}_{30}$  e  $(\text{ZnO})_{46}\text{H}_{36}$ . As energias totais e parâmetros estruturais foram calculados usando a DFT com LDA [26]. Usamos também, pseudopotenciais *ab initio* ultrasoft [57] com LDA, como implementados no código "Vienna *Ab-initio* Simulation Package" (VASP) [148]. O parâmetro de corte para a expansão da base em ondas planas foi igual ou maior que 400 eV. Para cálculos de *bulk* e NFs, malhas de  $7 \times 7 \times 7$  e  $1 \times 1 \times 7$  pontos  $k$ , respectivamente, foram construídas com o método de Monkhorst-Pack (MP), ambas incluindo o ponto gama. Os parâmetros de rede experimentais usados para o ZnO foram de 3,249 e 5,204 Å [7], para inicialmente determinarmos as posições atômicas para que posteriormente os átomos de superfície, agora com forças, pudessem relaxar para suas posições finais, de equilíbrio. Todas as coordenadas da *supercélula* foram relaxadas até que as forças de Hellman-Feynman fossem pequenas proporcionalmente à convergência em energia, usando o critério tal que a diferença em energia entre duas mudanças sucessivas nas posições atômicas fosse menor que  $10^{-4}$  eV. Para as propriedades eletrônicas nós aplicamos o método LDA-1/2 [2], que não possui parâmetros ajustáveis, sendo puramente um método de primeiros princípios. O  $E_g$  obtido para o ZnO *bulk* foi 3,28 eV e uma massa efetiva eletrônica de 0,39 unidades da massa do elétron livre ( $m_0$ ), resultado muito próximo dos reportados experimentalmente [7], sendo bons indicativos para obtermos valores confiáveis com o LDA-1/2 aplicado aos NFs. Como descrito na Seção 2, o parâmetro de corte CUT do LDA-1/2 para o H foi de 3,5 a.u., obtido com a maximização do  $E_g$  do modelo de NF mais fino.



**Figura 3.32:** Modelos esfera-e-bastão para os NFs triangulares de ZnO, sendo Oxigênios as vermelhas, Zinco as cinzas e Hidrogênios as azuis claras. As estequiometrias usadas foram  $(\text{ZnO})_{13}\text{H}_{18}$ ,  $(\text{ZnO})_{22}\text{H}_{24}$ ,  $(\text{ZnO})_{33}\text{H}_{30}$  e  $(\text{ZnO})_{46}\text{H}_{36}$ .

### 3.6.3 Resultados

Com o objetivo de entender melhor a natureza dos estados de superfície e as propriedades quânticas com a redução da dimensionalidade, comparemos as estruturas eletrônicas em uma escala atômica. A Figura 3.33 mostra a densidade de estados projetada, (PDOS) para os NFs  $(\text{ZnO})_{46}$  nos casos P e NP, calculadas com LDA-1/2. A Figura 3.33(a) mostra a PDOS do *bulk*, que servirá de referência em nossas análises. Pode-se notar os estados  $\text{O}(p)$  e  $\text{Zn}(d)$  formando o máximo da banda de valência (VBM) e os estados  $s$  formando o mínimo da banda de condução (CBM). As PDOS dos átomos de superfície são sempre diferentes quando comparados dois-a-dois nos fios P e NP, *e.g.*, Figs. 3.33(b)/(c), e (f)/(g). Tais diferenças são causadas pela presença de estados de superfície nos fios NP, e são principalmente estados de caráter  $\text{O}(p)$ . Nas Figuras 3.33(f)/(g), podemos notar o quase completo desaparecimento dos estados de superfície  $\text{O}(p)$  após a passivação, [Fig. 3.33(g)]. Os estados  $d$  e  $p$  em (e) e (i), respectivamente, assemelham-se aos estados de *bulk* no PDOS, indicando um ambiente para os átomos que, ainda que dentro dos NFs P, são muito semelhantes ao ZnO *bulk*, apesar do  $E_g$  de 3,89 eV ser um pouco maior que o do *bulk* (3,28 eV calculado com LDA-1/2) devido aos efeitos de confinamento quântico.

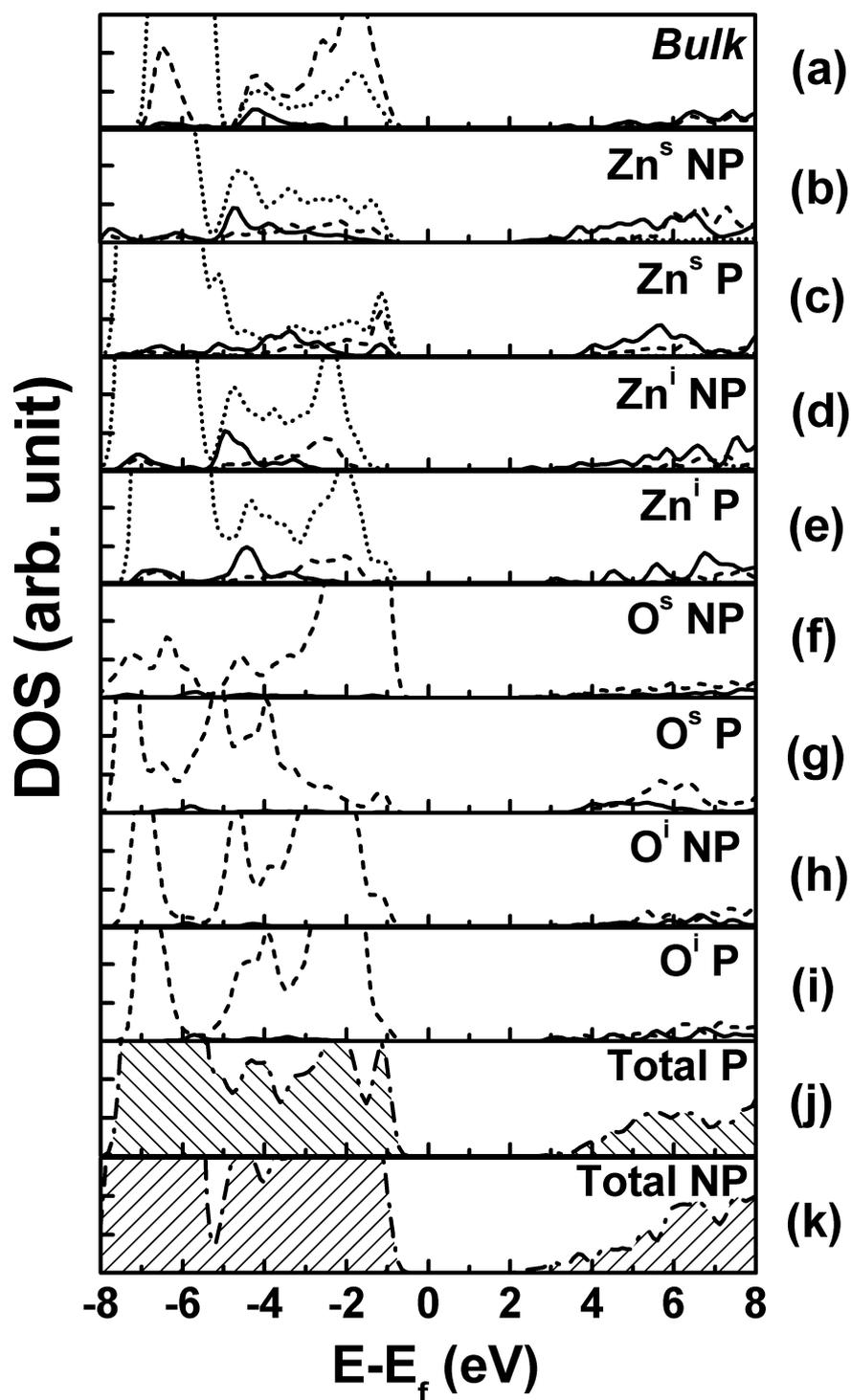
São notáveis as semelhanças entre as Figs. 3.33(d)/(e), (h)/(i), que resultam do fato de estarmos comparando NFs suficientemente espessos, sendo que os átomos mais internos estão longe o bastante da superfície, de modo que a interação dos estados da mesma não interferem

fortemente nas PDOS destes átomos. Finalmente, enquanto as PDOS de átomos mais internos são parecidas com os mesmos estados de *bulk*, o mesmo não acontece se compararmos as DOS totais P e NP com a DOS total de *bulk*, Figs. 3.33(j) e (k). Isto acontece pois, ainda que a espessura do nosso modelo de NF maior esteja próxima da geometria de *bulk* para átomos internos, ainda há diferenças de estrutura eletrônicas pois a superfície ainda é numericamente próxima do volume, sendo o DOS total neste caso uma mistura de superfície e *bulk*.

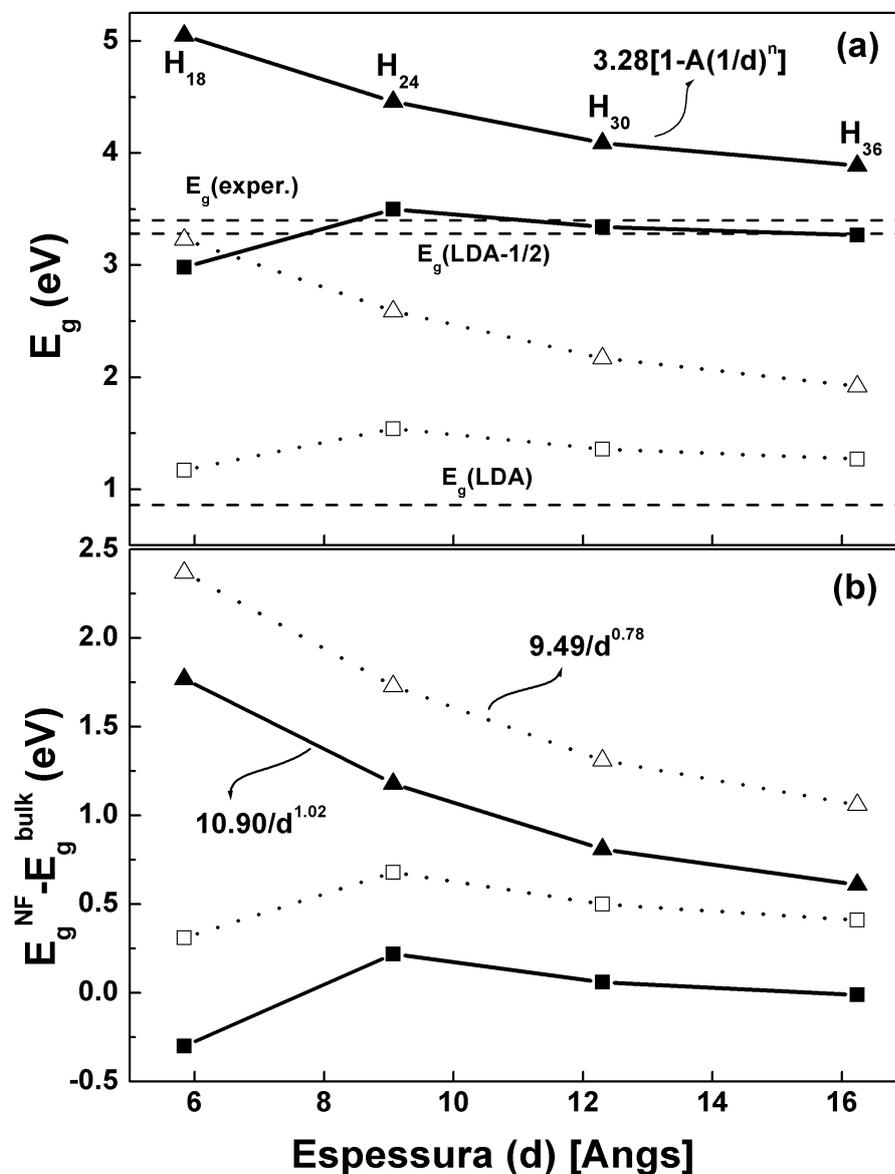
**Tabela 3.12:** Tabela mostrando os valores de  $E_g$  calculados para diferentes espessuras de NFs. Os rótulos na primeira coluna representam as estequiometrias  $(\text{ZnO})_{13}\text{H}_{18}$ ,  $(\text{ZnO})_{22}\text{H}_{24}$ ,  $(\text{ZnO})_{33}\text{H}_{30}$  e  $(\text{ZnO})_{46}\text{H}_{36}$ , e ZnO *bulk*, também identificado como um NF de diâmetro infinito ( $\infty$ ).  $E_g$  experimental é 3,44 eV [7]

$x$	Diâmetro(Å)	N P		P	
		LDA	LDA-1/2	LDA	LDA-1/2 <sup>(2)</sup>
13	5,84	1,17	2,98	3,23	5,05
22	9,07	1,54	3,50	2,59	4,46
33	12,30	1,36	3,34	2,17	4,09
46	16,24	1,27	3,27	1,92	3,89
<i>bulk</i>	$\infty$	0,86	3,28	0,86	3,28

Na Fig. 3.34(a) apresentamos a variação de  $E_g$  com a espessura do NF. Nos pontos do gráfico referentes aos casos P são mostrados os números de H. A primeira coisa que se nota é que o comportamento geral com a espessura é independente de ter sido o cálculo feito com LDA ou LDA-1/2, ainda que os valores de  $E_g$  sejam bem diferentes. Podemos ver na figura que a curva de NP atinge um máximo, o que não acontece no caso P, que parte de um valor mais alto e decresce continuamente. Tal efeito acontece, provavelmente, devido a uma competição entre os efeitos de confinamento e de superfície, estes causados pela presença de estados (ligações pendentes) que tendem a diminuir  $E_g$ . Os estados de superfície, como mencionamos anteriormente, são principalmente de caráter *p*, provenientes dos Oxigênios, mas há também estados Zn(*s*) em uma quantidade menor, como pode ser visto nas Figs. 3.33(b) e (f). Isto pode ser explicado pela presença de ligações Zn-Zn mais alongadas (cerca de 2,75 Å, comparadas com a média de 3,2 Å das mesmas ligações em sítios equivalentes dentro do fio, muito longas para formar



**Figura 3.33:** PDOS LDA-1/2 para átomos de Zn e O do NF  $(\text{ZnO})_{46}$  para os casos passivados (P) e não-passivados (NP). Sobrescritos  $s$  e  $i$  significam átomos de superfície e internos, respectivamente. (a) é o PDOS *bulk*. (b)/(c), (d)/(e), (f)/(g), (h)/(i) representam os casos P/NP de Zn superficial, Zn interno, O superficial a O interno, respectivamente. (j) e (k) são DOS totais para P e NP. Linhas sólidas, tracejadas e pontilhadas significam estados  $s$ ,  $p$  e  $d$ , respectivamente. Níveis de Fermi definidos no zero.



**Figura 3.34:** (a) Valores de *bandgaps* ( $E_g$ ) para diferentes nanofios, bem como para o ZnO *bulk* (linhas horizontal representam  $E_g$  experimentais e calculados para o *bulk*). Quadrados e triângulos representam Nanofios de ZnO não-passivados (NP) e passivados (P) com hidrogênio; símbolos vazios (cheios) e linhas sólidas (pontilhadas) representam os casos LDA (LDA-1/2); (b) Valores de energia de confinamento LDA e LDA-1/2  $E_g$  para os mesmos casos, calculadas como  $E_g^{NF} - E_g^{bulk}$ . Pontos e linhas têm o mesmo significado que em (a). As linhas conectando os símbolos servem apenas para guiar os olhos.

ligação química) na superfície, na posição dos vértices, devido à reorganização das posições dos átomos de superfície durante a relaxação. Estas ligações conseguem manter o número de coordenação 4 dos Zn de superfície. Já os átomos de O de superfície agora têm seu número de coordenação reduzido a 3, sendo então os maiores responsáveis pelas ligações pendentes. Em outras palavras, os estados de superfície tendem a colocar-se dentro do que poderíamos chamar de "bandgap real" (como seria sem a presença de estados de superfície), então diminuindo-o; no sentido oposto, os efeitos de confinamento quânticos tendem a abrir o  $E_g$ , à medida que a razão superfície/volume aumenta, *i.e.*, a superfície se torna mais pronunciada, tendo um papel mais preponderante na estrutura eletrônica perto no entorno do *bandgap*. Para os casos NP, as ligações pendentes originárias da superfície espalham-se perto de VBM e CBM do ZnO, diminuindo o *bandgap*. À medida que as distâncias das ligações pendentes da superfície ao centro do NF ficam maiores, também a razão superfície/volume torna-se menor, e os efeitos de confinamento quânticos passam a dominar sobre os efeitos de superfície.

O  $E_g$  para o caso NP começa, para o NF  $(\text{ZnO})_{13}\text{H}_{18}$ , de um valor não muito maior que o valor *bulk*, cresce devido ao efeito de superfície, (que diminui para  $(\text{ZnO})_{22}\text{H}_{24}$ ) e decresce devido ao efeito de confinamento (que diminui) até atingir o valor *bulk*. Para o caso P,  $E_g$  começa de um valor maior que o *bulk*, se comparado ao caso NP, devido à eliminação dos estados de superfície com a passivação, restando apenas os efeitos de confinamento quânticos. Caso contrário, tais estados de superfície diminuiriam  $E_g$ , como descrito para o caso NP. Com o aumento no número de átomos,  $E_g$  decresce de maneira suave e regular, com a tendência dos efeitos de confinamento diminuir. Usando LDA-1/2 para NFs P nós obtivemos  $E_g=5,5$  eV no caso  $(\text{ZnO})_{13}\text{H}_{18}$  ( $\sim 0,6$  nm de diâmetro), mas os efeitos de confinamento caem rapidamente, levando a  $E_g=4,0$  eV para o NF mais espesso ( $\sim 1,6$  nm). Analisando os NFs NP, os efeitos de confinamento (que tendem a aumentar o tamanho de  $E_g$  sendo, então, tanto maiores quanto menores os NFs em diâmetro [198]) são descompensados pela passivação dos estados de superfície nos casos P. Para NFs NP, observamos  $E_g$  em torno do valor *bulk* do LDA-1/2 para NP, mas com valores maiores que o *bulk* LDA, na faixa de diâmetros calculada com LDA. Na Fig. 3.34(b) apresentamos as diferenças entre  $E_g$  dos fios e do *bulk*. Os resultados mostram uma tendência evidente de efeitos de confinamento maiores para o LDA se comparado ao LDA-1/2, tanto para os casos P quanto para os NP. Em outras palavras, nosso trabalho mostra que o LDA superestima os efeitos de confinamento quânticos nos NFs, como mostrado para nanofios de semicondutores II-VI [199]. Os decaimentos são proporcionais a  $1/d^{0,78}$  para  $E_g^{NF} - E_g^{bulk}$  como função da espessura, para LDA, e a  $1/d^{1,02}$  para LDA-1/2. Segundo nosso conhecimento, não existem

NFs de ZnO descritos na literatura com diâmetros comparáveis aos nossos modelos, devido às dificuldades experimentais em estabilizar estruturas cristalinas tão pequenas desse material. No entanto, nossos resultados para os NFs mais espessos resultam em  $E_g$ s semelhantes ao *bulk*, (Fig. 3.34), juntamente com uma tendência rápida em direção ao  $E_g$  *bulk* à medida que aumentamos o diâmetro do NF. Petersen *et al.* cresceram nanofios de wz-ZnO de 40-70 nm de espessura, por técnica de catálise por fusão (dependente do tamanho) de nanopartículas de ouro [200]. O espectro de fotoluminescência mostrou uma luminescência de bordas do gap em  $\approx 3,28$  eV, em perfeita concordância com nossos  $E_g$ s calculados com LDA-1/2 e muito próximos do valor *bulk* experimental do ZnO e do resultados anteriormente publicados por Zha *et al.* [201]. Shalish *et al.* [202] já haviam estudado a dependência da luminescência de superfície em nanofios de ZnO com seu diâmetro, e também encontraram o pico em torno de 3,28 eV para uma gama de diâmetros. Eles também estimaram um diâmetro crítico de 30 nm, abaixo do qual as propriedades de luminescência dos nanofios de ZnO seriam completamente dominadas por efeitos de superfície [202]. Em nosso estudo seria muito dispendioso computacionalmente calcular fios tão espessos, com 30 nm de diâmetro médio ou maiores. No entanto, pudemos ajustar o decaimento do  $E_g$  como função do diâmetro  $d$  [Fig. 3.34(a)] a uma função apropriada de decaimento dada pela expressão  $E_g(d) = 3,28[1 - A(1/d)^n]$ , usando o algoritmo de Levenberg-Marquardt de ajuste de mínimos quadrados não lineares [203, 204], e considerando 3,28 eV (o  $E_g$  LDA-1/2 *bulk*) como o resultado assintótico para o diâmetro infinito. Considerando 30 nm como o diâmetro crítico, como explicado [202], encontramos que o LDA-1/2 prediz o  $E_g$  de 3,31 eV neste diâmetro. O conjunto final de parâmetros do ajuste é  $A = -3,323(\pm 0,320)$ ,  $n = 1,026(\pm 0,047)$ , o erro médio nos parâmetros de aproximadamente 7%, que mostrou-se tão bom como quando consideramos o valor experimental de 3,28 eV para  $d=30$  nm como um ponto do ajuste.

No caso LDA-1/2, fizemos as análises Bader de cargas parciais [194], que revelaram que os átomos de H perdem a quase totalidade de sua carga eletrônica para os átomos de O, mas ganham 0,47 elétrons na média por ligação Zn-H. Isto tem um significado fisicamente interessante: metade dos átomos de H comportam-se, na superfície, como cátions, e a outra metade como ânions. Essa é uma explicação para a necessidade do corte LDA-1/2 no H. Além disso, surge a questão da possibilidade de passivação parcial da superfície, com a possibilidade da estabilização de NFs metálicos de ZnO, como apontado por Xu *et al* [197]. No entanto, para darmos um passo adiante, seria necessário entender onde os H preferem ficar na superfície dos NFs, e quais sítios ocupariam primeiro. Um estudo de energias de adsorção seria necessário, além de

um estudo estatístico para a construção de tais superfícies, poderiam ajudar a determinar se os átomos de H se ligariam aos de O ou aos de Zn.

# Capítulo 4

## Conclusões

Muitos métodos foram inventados nos últimos anos como tentativas de solucionar o problema do bandgap em DFT. Nosso trabalho não priorizou a comparação do LDA-1/2 com métodos novos ou já estabelecidos, mas a comparação com resultados experimentais. Alguns sistemas estudados são interfaces de compostos semicondutores mais comuns, como Si, III-V e II-VI, e o composto isolante SiO<sub>2</sub>. Concentramos nosso estudo nos band offsets, particularmente importantes para a micro e optoeletrônica, com bons resultados das diferentes interfaces AlAs/GaAs, Si/SiO<sub>2</sub>, AlN/GaN e CdSe/CdTe, que representam algumas das mais importantes junções possíveis, com e sem ânions comuns, com e sem casamento de parâmetros de rede e diferentes tipos de alinhamentos. Em todos os casos o LDA-1/2 levou-nos a bons resultados com modelos simples.

Para a interface AlAs/GaAs, em resumo, calculamos os E<sub>g</sub>s e BOS da interface AlAs/GaAs usando o método DFT/LDA-1/2. Os E<sub>g</sub>s encontrados foram 1.49 eV para o GaAs e 2.37 eV para o AlAs com a consideração *a posteriori* dos efeitos de spin-órbita, que reduzem as energias E<sub>g</sub> de ambos os materiais em aproximadamente 0.11 eV. Os BOS calculados para o AlAs crescido sobre GaAs na direção (001) foram 0.41 eV e 0.42 eV, respectivamente, o que está dentro da faixa de valores encontrados experimental e teoricamente. E<sub>g</sub>s e BOS para Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As e Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As/GaAs foram calculados para diferentes concentrações  $x$  de Al em uma tentativa de modelo de liga em um dos lados da junção. Encontramos que a transição de E<sub>g</sub> direto para indireto ocorre na região de  $x$  entre 12.5 e 25%, menor que os relatos experimentais. Um ajuste linear sobre a dependência de VBO de  $x$  concorda com resultados publicados, ainda que um ajuste quadrático se mostre mais adequado. Os resultados desse trabalho mostram a adequação do método LDA-1/2 que, a baixo custo computacional, mostra boa precisão para cálculos de E<sub>g</sub>s e BOS dessa classe de materiais.

A interface AlN/GaN foi especialmente importante devido a resultado experimental recente e de alta qualidade, na estrutura zinblende. Nosso modelo de interface convergido de 104 camadas, com GaN como substrato, foi utilizado para calcular band offsets com LDA-1/2 e comparar com o experimento. Com constantes de rede experimentais obtivemos  $E_g = 3.39$  eV para o GaN e 5.88 eV para o AlN, comparáveis aos valores calculados com o método GW e em concordância com valores experimentais. Ainda que o bandgap do AlN esteja um pouco superestimado com LDA-1/2, os band offsets, CBO=1.57 eV e VBO=0.53 eV, estão em bom acordo com o experimento, 1.4(1) eV e 0.5(1) eV, respectivamente. Notamos a excelente concordância dos resultados LDA-1/2 com o experimento [36] na razão CBO:VBO, 74(5):26(5) contra  $\approx 74.6:25.2$  com o LDA-1/2. Pudemos analisar pela primeira vez a transição de CBM e VBM ao longo da interface separadamente para elétrons  $s$ ,  $p$  e  $d$ , concluindo que os elétrons  $s$  definem basicamente VBM na região de transição da interface. Já para CBM, a definição vem dos elétrons  $p$ , mas com um destaque menor, diferentemente do comportamento LDA na transição de CBM, que mostra contribuições praticamente iguais de elétrons  $s$  e  $p$ , com leve destaque para  $s$ . Aqui, concluímos que o LDA-1/2 foi fundamental para destacar as bordas em torno do bandgap a cada plano atômico.

Para a interface Si/SiO<sub>2</sub>, calculamos os BOS em dois modelos de interfaces, *e.g.*, com SiO<sub>2</sub> cristobalita e SiO<sub>2</sub> tridimita. Os  $E_g$ s e BOS corrigidos com LDA-1/2 estão em excelente concordância com os experimentos [118], e com cálculos GW [115]. Infelizmente nosso modelo cristalino apresenta muitos tensionamentos, o que prejudica um pouco a comparação com os experimentos, que são realizados com óxido amorfo. Os cálculos com LDA-1/2 requerem o mesmo custo computacional dos cálculos LDA, o que abre oportunidades para cálculos de BOS usando interfaces ainda maiores e mais detalhadas, em maior congruência com os experimentos em que os efeitos de tensionamento são minimizados e outros detalhes como possíveis defeitos podem ser levados em consideração. Vale mencionar que a técnica LDA-1/2 ainda não serve para relaxar posições atômicas.

Para a interface CdSe/CdTe, dois modelos foram considerados, aqui variando apenas o substrato, ora CdSe, ora CdTe, já que a diferença de parâmetros de rede (em equilíbrio) está em torno de 6%. Em resumo, calculamos os bandgaps eletrônicos dos CdSe e CdTe bulk, e seus band offsets nos dois modelos de interface mencionados. Utilizamos o LDA-1/2 sem polarização de spin para correção dos bandgaps, e aplicamos correções de spin-órbita para os cálculos bulk e bulk tensionados (tensionamento planar até o parâmetro de rede do substrato, ora CdSe, ora CdTe). Encontramos que o VBO e CBO variam diferentemente ao longo da heteroestrutura,

com a transição da banda de condução ocorrendo praticamente dentro do filme de CdTe, e a transição da banda de valência ocorrendo dentro do filme de CdSe. Como consequência, a transição do bandgap ao longo da interface não é monotônica, atingindo um mínimo próximo à interface física antes de convergir para seus valores bulk dentro de cada material em cada lado da interface. O bandgap varia entre 0.8 e 1.9 eV ao longo da região de transição. Este comportamento pode ter importantes consequências para a interpretação da absorção da luz na interface entre estes dois materiais em aplicações fotovoltaicas sob a forma de nanoestruturas como nanofios coaxiais, já que um bandgap menor deve melhorar a eficiência do dispositivo para longos comprimentos de onda. Ainda, encontramos que os bandgaps são consideravelmente afetados pelo tensionamento, graças ao considerável descasamento de parâmetros de rede entre os dois materiais. O VBO em ambos os modelos foi maior que o CBO, e o LDA-1/2 prediz o tipo de alinhamento esperado, ainda que ainda não possamos comparar nossos resultados com experimentos. Dada a falta de resultados experimentais para essa interface, acreditamos que nosso trabalho possa inspirar algum grupo experimental a estudar tal interface em termos de sua estrutura eletrônica, que mostrou-se muito rica em possibilidades de aplicações.

Lembramos aqui que as interfaces são modelos de filmes finos, que procuramos convergir da melhor maneira possível para espessuras que recuperassem suas propriedades de bulk. Novas fronteiras de aplicação do método fizeram-se necessárias com a diminuição da dimensionalidade do sistema, de 2D para 1D, ou seja, fios quânticos. Nosso material de estudo foi o ZnO que, além da motivação oriunda de conhecidas aplicações em optoeletrônica, apresenta desafios para simulações bulk que foram bem atacados pelo LDA-1/2 anteriormente, e que para fios quânticos encontramos resultados interessantes em geometrias únicas, e que facilitariam os modelos. Aqui, resultados experimentais não eram esperados para fios tão finos. Porém, acreditamos que a utilidade do método estaria em estabelecer um piso e um teto para valores de bandgap de fios que pudessem ser extrapolações de valores obtidos experimentalmente para fios muito mais espessos. Calculamos o bandgap ZnO bulk e de nanofios passivados e não passivados com hidrogênios usando LDA e LDA-1/2 sem polarização de spin. A passivação com H mostrou-se muito eficiente para eliminar estados de superfície. O bandgap como função do diâmetro do nanofio revelou comportamentos muito diferentes entre fios passivados e não passivados, com consideráveis diferenças encontradas para valores de bandgaps entre os dois casos. Muito importante foi concluir que o LDA superestima a energia de confinamento  $E_g^{NF} - E_g^{bulk}$  em relação ao LDA-1/2. Ainda que uma análise mais completa de passivação parcial de superfície seja necessária, foi possível comparar nossos resultados com o bulk e prever uma variação

de bandgaps que os experimentais podem encontrar para nanofios triangulares de ZnO. Com sucesso obtivemos bandgaps em excelente acordo com dados experimentais recentes. Pudemos ajustar o decaimento do bandgap em função do diâmetro a uma função de potência, usando um método de mínimos quadrados e considerando 3.28 eV (valor bulk LDA-1/2 do bandgap ZnO) como o resultado assintótico para um diâmetro infinito. Baseados em resultados experimentais e teóricos, consideramos 30 nm como o diâmetro limite acima do qual as propriedades bulk prevalecem, encontramos por extrapolação um bandgap LDA-1/2 de 3.31 eV em 30 nm, muito próximo do experimental.

Finalmente, uma oportunidade única de aplicação do método a um material recentemente descoberto e muito promissor, com enorme mercado potencial em fotocatalise, o  $\text{Ti}_{1-\delta}\text{O}_4\text{N}$ . Nosso trabalho envolveu a aplicação do LDA-1/2 a um problema muito desafiador, *e.g.* a geração de energia limpa, especificamente a separação da molécula de água. O desafio maior vem da dificuldade de predição de bandgaps teoricamente, em particular para sistemas grandes como é o caso de modelos atomísticos com defeitos, devido aos altos custos computacionais envolvidos. Tais dificuldades forçam os pesquisadores a usarem (i) parâmetros ajustáveis ou métodos semi-empíricos ou (ii) modelos simplificados demais para descrever precisamente resultados experimentais. Isto traz uma dificuldade enorme no estudo dos sistemas fotocatalíticos potencialmente eficientes e que não foram ainda caracterizados ou otimizados. Acreditamos que este trabalho seja de grande interesse para a comunidade de Estado Sólido, Energia e Química de Materiais Avançados pois oferece uma abordagem rápida e eficiente para prever estados de defeitos em bandgaps, sem parâmetros ajustáveis, baseada em uma sonora técnica de remover a autoenergia do elétron. O LDA-1/2 é aqui validado para esta classe de materiais, abrindo assim a oportunidade para estudar sistemas mais realísticos e complexos para cálculos ainda mais precisos, particularmente para geração de energia limpa. Modelamos, particularmente, rutilo  $\text{TiO}_2$  com nitrogênio substitucional, que é um material de interesse substancial para aplicações em energia e fotocatalise de quebra de água, e cuja estrutura eletrônica é ainda debatida. Incluímos ainda uma discussão sobre a interação dos ânions de nitrogênio substitucionais com as vacâncias de oxigênios, que devem existir em um cristal real de modo a manter a neutralidade de cargas. Nossa discussão particularmente enfoca o papel vital das vacâncias de oxigênio em elevar o nível de Fermi. Isto permite que o nível de defeito do nitrogênio no bandgap torne-se ocupado, efetivamente reduzindo o bandgap quando comparado com a rutilo bulk. Notamos que a adição de tais vacâncias para preservar a neutralidade de cargas não é discutida na literatura teórica sobre o  $\text{TiO}_2$  dopado com nitrogênio, sendo nossa discussão,

---

nesse sentido, única. Concentramos nossa atenção em primeiramente validar nossos resultados perante métodos já bem estabelecidos com um material muito estudado e caracterizado experimentalmente, o  $\text{TiO}_2$ . Foi a primeira aplicação do LDA-1/2 a sistemas com algum tipo de defeito. Excelentes resultados foram obtidos, melhores que outros métodos baseados em GW e LDA+U, a um baixo custo computacional. Pudemos, assim, ter confiança no LDA-1/2 para descrever o novo sistema  $\text{Ti}_{1-\delta}\text{O}_4\text{N}$ , que também apresenta defeitos de vacâncias de Ti, com excelentes resultados, muito próximos do experimental.

Como uma sentença final, mencionamos o suporte dos resultados de outros estudos em conjunto com nosso grupo de colaboradores do LDA-1/2, onde conseguimos excelentes resultados para ligas, ligas magnéticas, óxidos (famílias IA e IIA), cálculos não-autoconsistentes, etc, que mostram a viabilidade do LDA-1/2 como o método da nova geração para cálculos de excitações em sólidos, com baixo custo computacional e sem parâmetros ajustáveis.

# Capítulo 5

## Resumo das Atividades Acadêmicas

### Artigos

1. Mauro Ribeiro Jr., L. G. Ferreira and Stephen Shevlin (submetido -Physical Chemistry Chemical Physics), "The electronic bandstructure and photocatalytic properties of nitrogen-doped rutile TiO<sub>2</sub> as determined by self-energy corrected ab initio simulation".
2. M. Ribeiro Jr., L. G. Ferreira , L. K. Teles and M. Marques (submetido à Europhysics Letters), "Band gap corrected ab initio calculations of ZnO nanowires".
3. Mauro Ribeiro Jr., L. R. C. Fonseca, T. Sadowski and R. Ramprasad (submetido - Physical Review B) "Ab initio calculation of the CdSe/CdTe heterojunction band offset with self-energy and spin-orbit corrections".
4. (No prelo) M. Ribeiro Jr. *et al.*, *Mater. Sci. Eng. B* (2012), doi:10.1016/j.mseb.2011.12.044., "CdSe/CdTe interface band gaps and band offsets calculated using spin-orbit and self-energy corrections".
5. M. Ribeiro Jr., L. R. C. Fonseca, L. G. Ferreira "First-principles calculation of the AlAs/GaAs interface band structure using a self-energy-corrected local density approximation". *Europhysics Letters*, v. 94, p.27001 (2011).
6. M. Ribeiro Jr., L. R. C. Fonseca, L. G. Ferreira "Accurate prediction of the Si/SiO<sub>2</sub> interface band offset using the self-consistent ab initio DFT/LDA-1/2 method". *Physical Review. B - Rapid Comm.* v.79, p.241312 (2009).
7. L. R. C. Fonseca, A. L. Xavier Jr., M. Ribeiro Jr., C. Driemeier, I. Baumvol, "Hydrogen trapping in oxygen-deficient hafnium silicates". *Journal of Applied Physics*, v.102,

p.044108 (2007).

8. M. Ribeiro Jr, L. M. R. Scolfaro, L. K. Teles, M. Marques, L. G. Ferreira, "Magnetic and Electronic Properties of Transition Metal Nitrides Strained Layers". *Physica Status Solidi. C*, v.4, p.269 (2007).

### Participações em eventos

- 2011
- Apresentação oral no "XX International Materials Research Congress", Cancun, Mexico: *Band gaps and band offsets of the photovoltaic CdSe/CdTe interface calculated using spin-orbit and self-energy corrections.*
  - Apresentação oral no "XX International Materials Research Congress", Cancun, Mexico: *Experimental and theoretical investigation of the dependence of the work function of graphene on 6Hexagonal-silicon carbide on the number of graphene layers.*
- 2010
- Apresentação oral no "XXXIII Brazilian Meeting on Condensed Matter Physics", Brazil: *The electronic bandstructure and photocatalytic properties of nitrogen-doped rutile TiO<sub>2</sub> as determined by self-energy corrected ab initio simulation.*
  - Apresentação oral no "EMRS Fall Meeting", Warsaw, Poland: *Determination of the electronic bandstructure and photocatalytic properties of the novel oxynitride material Ti<sub>2</sub> · 85 O<sub>4</sub>N as calculated by self-energy corrected ab initio simulation.*
- 2009
- Apresentação oral no "XXXII Brazilian Meeting on Condensed Matter Physics", Águas de Lindóia, Brazil: *Band gaps and band offsets in the SiO<sub>2</sub>/Si interface calculated by including the self-energy of electrons and holes.*
  - Ouvinte no "March Meeting", Pittsburgh, USA.
- 2008
- Ouvinte no "XI Brazilian School of Electronic Structure", Uberlândia/Brazil.
- 2007
- Apresentação oral no "XXX Brazilian Meeting on Condensed Matter Physics", São Lourenço/Brazil: *Oxygen deficiency and hydrogen trapping in hafnium silicates: an experimental and theoretical study.*
  - Apresentação oral no "XXX Brazilian Meeting on Condensed Matter Physics", São Lourenço/Brazil, *Stability of ferromagnetic zincblende CrN growing on GaN.*
  - Ouvinte no "XIII Brazilian Workshop on Semiconductor Physics", BWSP, São Paulo/Brazil.

**Outras atividades**

- 2010 • Mini-curso (convidado) em Pesquisa Operacional, IX Encontro Regional de Matemática Aplicada e Computacional (ERMAC) e X Semana da Matemática, Universidade Federal de Uberlândia, MG, Brasil.
- 2009 • Co-orientação técnica/treinamento no Centro de Pesquisas Avançadas Wernher von Braun, Campinas, SP, Brasil.
- 2008 • Mini-curso (convidado) em Cálculo Variacional, VIII Encontro Regional de Matemática Aplicada e Computacional (ERMAC) e X Semana da Matemática, Universidade Federal de Uberlândia, MG, Brasil.
- 2007 • Mini-curso (convidado) em Introdução à Mecânica Quântica, Semana da Matemática, Universidade Federal de Uberlândia, MG, Brasil.
- Seminário multidisciplinar (convidado) em Nanotecnologia, Universidade Network, Campinas, SP, Brasil.

# Bibliografía

- [1] Alberto García. *ATOM user manual*. Universidad del País Vasco, Bilbao, SPAIN, wdp-gaara@lg.ehu.es, July 2002.
- [2] L. G. Ferreira, M. Marques, and L. K. Teles. *Phys. Rev. B*, 78:125116, 2008.
- [3] L. Anderson. *Solid-State Electron.*, 5:341, 1962.
- [4] K. Yang, Y. Dai, B. Huang, and S. Han. *J. Phys. Chem. B*, 110:24011, 2006.
- [5] G. Hyett, M. A. Green, and I. P. Parkin. *J. of Photochem. and Photobiol. A: Chem.*, 203:199, 2009.
- [6] J. Song X. Wang and Z. L. Wang. *Chemical Physics Letters*, 424:86, 2006.
- [7] Otfried Madelung, editor. *Semiconductors: Data Handbook*. Springer, 2004.
- [8] D. C. Cronemeyer. *Phys. Rev. B*, 113:1222, 2004.
- [9] H. Tang, F. Levy, H. Berger, and P. E. Schmid. *Phys. Rev. B*, 52:7771, 1995.
- [10] H. Berger H. Tang, P. E. Schmid, F. Lévy, and G. Burri. *Sol. Stat. Comm.*, 87:847, 1993.
- [11] G. Hyett, M. A. Green, and I. P. Parkin. *J. Am. Chem. Soc.*, 129:15541, 2007.
- [12] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev.*, 136:B864, 1964.
- [13] W. Kohn and L. J. Sham. *Phys. Rev.*, 140 A:1133, 1965.
- [14] S. Redner. *ArXiv*, <http://arxiv.org/abs/physics/0407137v2>, 2004.
- [15] S. Redner. *Physics Today*, page 49, June 2005.
- [16] E. Wimmer. *J. Phys.: Condens. Matter*, 20:064243, 2008.

- [17] C. Fiolhais, F. Nogueira, and M. Marques, editors. *A Primer in Density Functional Theory*. Springer, New York, first edition, 2002.
- [18] A. J. Cohen, P. Mori-Sánchez, and W. Yang. *Science*, 321:792, 2008.
- [19] R. W. Goldby, M. Schlüter, and L. J. Sham. *Phys. Rev. B*, 36:6497, 1987.
- [20] C. S. Wang and W. E. Pickett. *Phys. Rev. Lett.*, 51:597, 1983.
- [21] L. J. Sham and M. Schlüter. *Phys. Rev. Lett.*, 51:1888, 1983.
- [22] L. J. Sham and M. Schlüter. *Phys. Rev. B*, 32:3883, 1985.
- [23] J. P. Perdew and M. Levy. *Phys. Rev. Lett.*, 51:1884, 1983.
- [24] R. W. Goldby, M. Schlüter, and L. J. Sham. *Phys. Rev. Lett.*, 56:2415, 1986.
- [25] P. Mori-Sánchez, A. J. Cohen, and W. Yang. *Phys. Rev. Lett.*, 100:146401, 2008.
- [26] J. P. Perdew and A. Zunger. *Phys. Rev. B*, 23:5048, 1981.
- [27] L. Hedin. *Phys. Rev.*, 139:A796, 1965.
- [28] M. S. Hybertsen and S. G. Louie. *Phys. Rev. Lett.*, 55:1418, 1985.
- [29] E. Runge and E. K. U. Gross. *Phys. Rev. Lett.*, 52:997, 1984.
- [30] C. A. Ullrich, U. Gossmann, , and E. K. U. Gross. *Phys. Rev. Lett.*, 74:872, 1995.
- [31] M. Städele, M. Moukara, J. A. Majewski, P. Vogl, and A. Görling. *Phys. Rev. B*, 59:10031, 1999.
- [32] A. D. Becke. *J. Chem. Phys.*, 98:1372, 1993.
- [33] A. D. Becke. *J. Chem. Phys.*, 98:5648, 1993.
- [34] I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. I. Lichtenstein. *J. Phys.: Condens. Matter*, 9:767, 1997.
- [35] E. E. Salpeter and H. A. Bethe. *Phys. Rev.*, 84:1231, 1951.
- [36] C. Mietze *et al.* *Phys. Rev. B*, 83:195301, 2011.
- [37] M. Ribeiro Jr, L. R C Fonseca, and L. G Ferreira. *Phys. Rev. B*, 79:241312(R), 2009.

- [38] M. Ribeiro Jr., L. Fonseca, and L. G. Ferreira. *Europhysics Letters*, 94:27001, 2011.
- [39] R. R. Pelá, C. Caetano, M. Marques, L. G. Ferreira, J. Furthmüller, and L. K. Teles. *Appl. Phys. Lett.*, 98:151907, 2011.
- [40] International technology roadmap for semiconductors. Technical report, [http://www.itrs.net/Links/2009ITRS/2009Chapters\\_2009Tables/2009\\_Modeling.pdf](http://www.itrs.net/Links/2009ITRS/2009Chapters_2009Tables/2009_Modeling.pdf), 2009.
- [41] H. L. Stormer. *Rev. Mod. Phys.*, 71:875, 1999.
- [42] W. Kohn. Disponível na rede <http://nobelprize.org/>, January 1999. Nobel Lecture.
- [43] Andrew Leach. *Molecular modelling. Principles and applications*. Prentice Hall, second edition, 2001.
- [44] *Nanostructures theory and modelling*. Springer-Verlag, 2004.
- [45] Efthimios Kaxiras. *Atomic and electronic structure of solids*. Cambridge University Press, 2003.
- [46] J. David M. Vianna, A. Fazzio, and S. Canuto. *Teoria quântica de moléculas e sólidos*. Editora Livraria da Física, 2004.
- [47] Y. Wang and J. P. Perdew. *Phys. Rev. B*, 43:8911, 1991.
- [48] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865, 1996.
- [49] E. P. Wigner. *Trans. Faraday Soc.*, 34:678, 1938.
- [50] L. Hedin and B. Lundqvist. *J. Phys. C*, 4:2064, 1971.
- [51] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair. *Can. J. Phys.*, 58:1200, 1980.
- [52] D. M. Ceperley and B. J. Alder. *Phys. Rev. Lett.*, 45:566, 1980.
- [53] O. Gunnarsson and B. I. Lundqvist. *Phys. Rev. B*, 13:4274, 1976.
- [54] S. Kurth, J. P. Perdew, and P. Blaha. *International Journal of Quantum Chemistry*, 75:889, 1999.
- [55] M. Fuchs and M. Scheffler. *Computer Physics Communications*, 119:67, 1999.
- [56] P. E. Blöchl. *Phys. Rev. B*, 50:17953, 1994.

- [57] D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B*, 41:7892, 1990.
- [58] J. Hafner. *J. Comput. Chem.*, 29:2044, 2008.
- [59] J. Hafner. *Computer Physics Communications*, 177:6, 2007.
- [60] G. Kresse and D. Joubert. *Phys. Rev. B*, 59:1758, 1999.
- [61] J. M. Soler *et al.* *J. Phys.: Condens. Matter*, 14:2745, 2002.
- [62] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. *Phys. Rev. B*, 13:5188, 1976.
- [63] L. G. Ferreira, M. Marques, and L. K. Teles. *AIP Adv.*, 1:032119, 2011.
- [64] J. F. Janak. *Phys. Rev. B*, 18:7165, Dec 1978.
- [65] J. C. Slater. *Adv. Quantum Chem.*, 6, 1972.
- [66] T. Koopmans. *Physica*, 1, 1933.
- [67] J. R. Leite and L. G. Ferreira. *Phys. Rev. A*, 3:1224, 1971.
- [68] P. Güttinger. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 73:169, 1932.
- [69] H. Hellmann. *Einführung in die Quantenchemie*. Leipzig: Franz Deuticke, 1937.
- [70] W. Pauli. *Handbuch der Physik*. Berlin: Springer, 1933.
- [71] R. P. Feynman. *Phys. Rev.*, 56:340, 1939.
- [72] J. Harris. *Phys. Rev. B*, 31:1770, 1985.
- [73] L. G. Ferreira and J. R. Leite. *Phys. Rev. A*, 20:689, 1979.
- [74] W. D. Grobman, D. E. Eastman, and J. L. Freeouf. *Phys. Rev. B*, 12:4405, 1975.
- [75] P. B. Klein and K. Weiser. *Solid State Communications*, 41:365, 1982.
- [76] J. C. Fuggle. *Journal of the Less-Common Metals*, 93:159, 1983.
- [77] L. C. Davis. *Physica Scripta*, T17:13, 1987.
- [78] A. L. Shluger, E. N. Heifers, J. D. Gale, and C. R. A. Catlow. *J. Phys: Condens. Matter*, 4:5711, 1992.

- [79] D. A. Liberman. *Phys. Rev. B*, 62:6851, 2000.
- [80] N. Sai, P. F. Barbara, and K. Leung. *Phys. Rev. Lett.*, 106:226403, 2011.
- [81] N. Helbig, N. N. Lathiotakis, and E. K. U. Gross. *Phys. Rev. A*, 79:022504, 2009.
- [82] Carlo Lamberti, editor. *Characterization of Semiconductor Heterostructures and Nanostructures*. Elsevier, first edition, 2008.
- [83] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan. *J. Appl. Phys.*, 89:5815, 2001.
- [84] A. Franciosi and C. G. van der Walle. *Surf. Sc. Rep.*, 25:1, 1996.
- [85] S. Adachi. *J. Appl. Phys.*, 58:R1–29, 1985.
- [86] W. I. Wang. *Solid State Electronics*, 29:133, 1986.
- [87] L. Kleynman. *Phys. Rev. B*, 24:7412, 1981.
- [88] W. Schottky. *Naturwissenschaften*, 26:843, 1938.
- [89] N. F. Mott. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 34:568, 1938.
- [90] H. Kroemer. *Crit. Revs. Solid State Sci.*, 5:555, 1975.
- [91] J. A. Van Vechten. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 3:1240, 1985.
- [92] J. A. Van Vechten. *Phys. Rev.*, 187:1007, 1969.
- [93] W. A. Harrison. *J. Vac. Sci. Technol.*, 14:1016, 1977.
- [94] W. R. Frensley and H. Kroemer. *Phys. Rev. B*, 16:2642, 1977.
- [95] H. Kroemer. *Surf. Sci.*, 174:299, 1986.
- [96] J. Tersoff. *Phys. Rev. B*, 30:4874, 1984.
- [97] C. Tejedor and F. Flores. *J. Phys. C*, 11:L19, 1978.
- [98] W. A. Harrison and J. Tersoff. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 4:1068, 1986.
- [99] M. Cardona and N. E. Christensen. *Phys. Rev. B*, 35:6182, 1987.
- [100] A. Muñoz, J. Sánchez-Dehesa, and F. Flores. *Phys. Rev. B*, 35:6468, 1987.

- [101] F. Flores, A. Muñoz, and J.C. Duran. *Appl. Surf. Sci.*, 41:144, 1989.
- [102] S-H. Wei and A. Zunger. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 5:1239, 1987.
- [103] S-H. Wei and A. Zunger. *Phys. Rev. Lett.*, 59:144, 1987.
- [104] S-H. Wei and A. Zunger. *Appl. Phys. Lett.*, 72:2011, 1998.
- [105] G. A. Baraff, Joel A. Appelbaum, and D. R. Hamann. *Phys. Rev. Lett.*, 38:237, 1977.
- [106] W. E. Pickett, S. G. Louie, and M. L. Cohen. *Phys. Rev. Lett.*, 39:109, 1977.
- [107] W. E. Pickett and M. L. Cohen. *Phys. Rev. B*, 18:939, 1978.
- [108] C. G. Van de Walle and R. Martin. *Phys. Rev. B*, 35:8154, 1987.
- [109] C. G. Van de Walle and R. Martin. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 4:1055, 1986.
- [110] A. Baldereschi, S. Baroni, and R. Resta. *Phys. Rev. Lett.*, 61:734, 1988.
- [111] C. Huang, L. Ye, and X. Wang. *J. Phys.: Condens. Matter*, 1:907, 1989.
- [112] J. M. Bass, M. Oloumi, and C. C. Matthai. *J. Phys.: Condens. Matter*, 1:10625, 1989.
- [113] H. J. W. Zandvliet. *Rev. Mod. Phys.*, 72:593, 2000.
- [114] M. S. Hybertsen and S. G. Louie. *Phys. Rev. B.*, 30:5777, 1984.
- [115] R. Shaltaf, G. M. Rignanese, X. Gonze, Feliciano Giustino, and Alfredo Pasquarello. *Phys. Rev. Lett.*, 100:186401, 2008.
- [116] A. Alkauskas, P. Broqvist, F. Devynck, and A. Pasquarello. *Phys. Rev. Lett.*, 101:106802, 2008.
- [117] P. Carrier, L. J. Lewis, and M. W. C. Dharma-wardana. *Phys. Rev. B*, 65:165339, 2002.
- [118] E. Bersch, S. Rangan, R. A. Bartynski, E. Garfunkel, and E. Vescovo. *Phys. Rev. B*, 78:85114, 2008.
- [119] T. Yamasaki, C. Kaneta, T. Uchiyama, T. Uda, and K. Terakura. *Phys. Rev. B*, 63:115314, 2001.
- [120] J. J. O'Shea *et al.* *Phys. Rev. B*, 56:2026, 1997.

- [121] R. Teissier *et al.* *Phys. Rev. B*, 54:R8329, 1996.
- [122] C Pacher, M Kast, T Roch, G Strasser, and E Gornik. *Semicond. Sci. Technol.*, 19:S102, 2004.
- [123] C. N. Yeh, L. E. McNeil, L. J. Blue, and T. Daniels-Race. *J. Appl. Phys.*, 77:4541, May 1995.
- [124] J. R. Waldrop, R. W. Grant, and E. A. Kraut. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 5:1209, Jul/Aug 1987.
- [125] E. E. Mendez, W. I. Wang, E. Caileja, and C. E. t. Gonçalves da Silva. *J. Appl. Phys.*, 50:1263, May 1987.
- [126] K. Karlsson, R. J. Needs, A. Qteish, and R. W. Godby. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2:5265, 1990.
- [127] G. Bratina, L. Sorba, A. Antonini, G. Biasiol, and A. Franciosi. *Phys. Rev. B*, 45:4528, 1992.
- [128] L. Sorba *et al.* *Phys. Rev. B*, 43:2450, 1991.
- [129] J. Batey and S. L. Wright. *J. Appl. Phys.*, 59:200, January 1986.
- [130] D. Arnold, A. Ketterson, T. Henderson, J. Klem, and H. Morkoç. *Appl. Phys. Lett.*, 45:1237, December 1984.
- [131] A. D. Katnani and R. S. Bauer. *Phys. Rev. B*, 33:1106, 1986.
- [132] A. J. Ekpunobi and A. O. E. Animalu. *Superlattices and Microstructures*, 31:247, 2002.
- [133] W. R. L Lambrecht and B. Segall. *Phys. Rev. B*, 41:8353, 1990.
- [134] R-Z. Wang, S-H. Ke, and M-C. Huang. *J. Phys.: Condens. Matter*, 4:8083, 1992.
- [135] H-P Komsa, E. Arola, E. Larkins, and T. T. Rantala. *J. Phys.: Condens. Matter*, 20:315004, 2008.
- [136] G. Onida, L. Reining, and A. Rubio. *Rev. Mod. Phys.*, 74:601, 2002.
- [137] A. Wadehra, J. W. Nicklas, and J. W. Wilkins. *Appl. Phys. Lett.*, 97:092119, 2010.

- [138] N. Troullier and José Luriaas Martins. *Phys. Rev. B*, 43:1993, 1991.
- [139] A. García and M. L. Cohen. *Phys. Rev. B*, 47:6751, 1993.
- [140] G. Ji *et al.* *J. Vac. Sci. Techn. B*, 5:1346, 1987.
- [141] I. Vurgaftman and J. R. Meyer. *J. Appl. Phys.*, 94:3675, 2003.
- [142] L. C. West and S. J. Eglash. *Appl. Phys. Lett.*, 46:1156, 1985.
- [143] H. Machhadani *et al.* *New J. Phys.*, 11:125023, 2009.
- [144] H. M. Ng, C. Gmachl, S. N. G. Chu, and A. Y. Cho. *J. Cryst. Growth*, 220:432, 2000.
- [145] K. Kishino, A. Kikuchi, H. Kanazawa, and T. Tachibana. *Appl. Phys. Lett.*, 81:1234, 2002.
- [146] Y. Li, A. Bhattacharyya, C. Thomidis, T. D. Moustakas, and R. Paiella. *Opt. Express*, 15:17922, 2007.
- [147] D.J. As. *Microelectronics Journal*, 40:204, 2009.
- [148] G. Kresse and J. Fürthmüller. *VASP the Guide*.
- [149] M. Röppischer *et al.* *J. Appl. Phys.*, 106:076104, 2009.
- [150] I. Petrov *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 60:2491, 1992.
- [151] A. J. Nozik. *Inorg. Chem.*, 44:6893, 2005.
- [152] R. D. Schaller and V. I. Klimov. *Phys. Rev. Lett.*, 92:186601, 2004.
- [153] N. S. Lewis. *Science*, 315:798, 2007.
- [154] S Neretina *et al.* *Nanotechnology*, 18:275301, 2007.
- [155] X Peng, M. C. Schlamp, A. V. Kadavanich, and A. P. Alivisatos. *J. Am. Chem. Soc.*, 119:7019, 1997.
- [156] S. Yang, D. Prendergast, and J. B. Neaton. *Nano Lett.*, 10:3156, 2010.
- [157] S. Wang and L-W. Wang. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2:1, 2011.
- [158] T. Sadowski and R. Ramprasad. *J. Phys. Chem. C*, 114:1773, 2010.

- [159] J.W. Matthews and A.E. Blakeslee. *Journal of Crystal Growth*, 27:118, 1974.
- [160] X. Zhang *et al.* *Journal of Electronic Materials*, 38:1558, 2009.
- [161] O. Zakharov, A. Rubio, X. Blase, M. L. Cohen, and S. G. Louie. *Phys. Rev. B*, 50:10780, 1994.
- [162] O. Madelung K. H. Hellwege, editor. *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*. Landolt-Börnstein, New Series, Group III, Vol. 17, part a and Vol. 22, part a. Springer, 1982.
- [163] H. C. Poon, Z. C. Feng, Y. P. Feng, and M. F. Li. *J. Phys.: Condens. Matter*, 7:2783, 1995.
- [164] S. Bloom and T. K. Bergstresser. *Solid State Comm.*, 6:465, 1968.
- [165] A. Kobayashi, O. F. Sankey, S. M. Volz, and J. D. Dow. *Phys. Rev. B*, 28:935, Jul 1983.
- [166] D. J. Stukel, R. N. Euwema, T. C. Collins, F. Herman, and R. L. Kortum. *Phys. Rev.*, 179:740, Mar 1969.
- [167] T. K. Bergstresser and Marvin L. Cohen. *Phys. Rev.*, 164:1069, Dec 1967.
- [168] X. Chen *et al.* *Phys. Rev. B*, 53:1377, Jan 1996.
- [169] Y. Kim *et al.* *Phys. Rev. B*, 49:7262, 1994.
- [170] O. Portillo-Moreno *et al.* *Optical Materials*, 18, 2002.
- [171] P. S. Guimarães and L. G. Ferreira. *Solid State Communications*, 32:525, 1979.
- [172] S. G. Louie and M. L. Cohen. *Phys. Rev. Lett.*, 35:866, 1975.
- [173] N.Serpone and A.V.Emeline. *International Journal of Photoenergy*, 4:91, 2002.
- [174] A. Walsh *et al.* *Energy Environ. Sci.*, 2:774, 2009.
- [175] Vakkenpagina chemistry of catalytic systems. <http://edu.chem.tue.nl/6KM07/>.
- [176] A. Fujishima and K. Honda. *Nature*, 37:238, 1972.
- [177] A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates Jr. *Chem. Rev.*, 95:735, 1995.

- [178] M. Batzill, E. H. Morales, and U. Diebold. *Phys. Rev. Lett.*, 96:026103, 2006.
- [179] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, and Y. Taga. *Science*, 293:269, 2001.
- [180] I. Takahashi, D.J. Payne, R.G. Palgrave, and R.G. Egdell. *Chem. Phys. Lett.*, 454:314, 2008.
- [181] A. K. Rumaiz *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 95:262111, 2009.
- [182] Y. Bai and Q. Chen. *Solid State Comm.*, 147:169, 2008.
- [183] C. Di Valentin, G. Pacchioni, and A. Selloni. *Phys. Rev. B*, 70:085116, 2004.
- [184] J. Wang *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 131:12290, 2009.
- [185] W. M. C. Foulkes, L. Mitas, R. J. Needs, and G. Rajagopal. *Rev. Mod. Phys.*, 73:33, 2001.
- [186] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. B. Trickey. *Phys. Comm.*, 59:399, 1990. [www.wien2k.at](http://www.wien2k.at).
- [187] K. Schwarz and P. Blaha. *Computational Materials Science*, 28:259, 2003.
- [188] S. G. Louie, S. Froyen, and M. L. Cohen. *Phys. Rev. B*, 26:1738, 1982.
- [189] V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao, and J. P. Perdew. *Phys. Rev. B*, 69:075102, 2004.
- [190] J. K. Burdett, T. Hughbanks, G. J. Miller, J. W. Richardson, and J. V. Smith. *J. Am. Chem. Soc.*, 109:3639, 1987.
- [191] T. Kotani, M. van Schilfhaarde, S. V Faleev, and A. Chantis. *J. Phys.: Condens. Matter*, 19:365236, 2007.
- [192] F. Thomazi, L. S. Roman, A. F. da Silva, and C. Persson. *Phys. Status Solidi C*, 77:195112, 2008.
- [193] L. Thulin and J. Guerra. *Phys. Rev. B*, 77:195112, 2008.
- [194] G. Henkelman, A. Arnaldsson A, and H. Jónsson. *Comput. Mater. Sci.*, 36:354, 2006.
- [195] R. S. Mulliken. *J. Chem. Phys.*, 23:1833, 1955.

- 
- [196] M. Onoda. *J. Sol. Stat. Chem.*, 136:67, 1998.
- [197] H. Xu, A. L. Rosa, Th. Frauenheim, R. Q. Zhang, and S. T. Lee. *Appl. Phys. Lett.*, 91:031914, 2007.
- [198] G. D. Scholes. *ACS Nano*, 2:523, 2008.
- [199] Jingbo Li and Lin-Wang Wang. *Phys. Rev. B*, 72:125325, 2005.
- [200] E. W. Petersen, E. M. Likovich, K. J. Russell, and V. Narayanamurti. *Nanotechnology*, 20:405603, 2009.
- [201] M. Zha *et al.* *Nanotechnology*, 19:325603, 2008.
- [202] I. Shalish, H. Temkin, and V. Narayanamurti. *Phys. Rev. B*, 69:245401, 2004.
- [203] K. Levenberg. *Quarterly of Applied Mathematics*, 2:164, 1944.
- [204] D. W. Marquardt. *SIAM Journal of Applied Mathematics*, 1963.