**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS**

Fábio Danielli Bonani

**Estudo da Teoria do Funcional da Densidade aplicada aos
semicondutores III-V na fase wurtzita**

São Carlos

2021

Fábio Danielli Bonani

**Estudo da Teoria do Funcional da Densidade aplicada aos
semicondutores III-V na fase wurtzita**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Física Teórica e Experimental

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Matos Sipahi

Versão corrigida
(versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos
2021

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Bonani, Fabio Danielli

Estudo da Teoria do Funcional da Densidade aplicada aos semicondutores III-V na fase wurtzita / Fabio Danielli Bonani; orientador Guilherme Matos Sipahi - versão corrigida -- São Carlos, 2021.

63 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Física Teórica e Experimental) -- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2021.

1. DFT. 2. Semicondutor III-V. 3. Estruturas de bandas. 4. Funcionais. 5. HSE06. I. Sipahi, Guilherme Matos, orient. II. Título.

*Dedico aos meus pais Osvaldo e Silvana
e ao meu tio Pedro Henrique Bonani (in memoriam).*

AGRADECIMENTOS

Um trabalho desse tipo é uma longa viagem que inclui uma trajetória permeada por inúmeros desafios, tristezas, incertezas e alegrias, mas, apesar do processo solitário a que qualquer investigador está destinado, conta-se com o apoio e incentivo de pessoas indispensáveis para encontrar o melhor rumo em cada momento da caminhada. Logo, gostaria de expressar um sincero agradecimento a todos que tornaram possível à sua realização.

Primeiramente gostaria de agradecer aos meus pais, Osvaldo e Silvana, por sempre acreditarem em mim e por me incentivarem a superar os obstáculos que a vida me apresentou até agora. Amo muito vocês.

Ao professor Dr. Guilherme Matos Sipahi pela orientação na realização deste projeto, pela atenção, pela disponibilidade e pelos ensinamentos e críticas.

Ao professor Dr. Horácio Wagner Leite Alves pela disponibilidade às quintas-feiras, pela atenção e pela pertinência em suas sugestões.

Aos amigos e colegas que fiz durante a graduação no curso de Física Computacional do Instituto de Física de São Carlos, IFSC-USP.

Aos amigos de laboratório (Carlos, Caio, Anderson, entre outros) por todas as discussões sobre física e momentos de descontração.

Ao Instituto de Física de São Carlos pela oportunidade de realização do curso de mestrado.

Por fim, às demais pessoas, familiares ou não, que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização desta dissertação.

*"All our dreams can come true;
if we have the courage to pursue them."
Walt Disney*

RESUMO

BONANI, F. D. **Estudo da Teoria do Funcional da Densidade aplicada aos semicondutores III-V na fase wurtzita**. 2021. 63p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2021.

A descoberta dos semicondutores, uma verdadeira revolução na área eletrônica, propiciou o desenvolvimento de diversos componentes eletrônicos, tais como: transistores; diodos emissores de luz (LEDs) e células solares. Nos últimos anos, esses materiais semicondutores têm sido muito utilizados em novos dispositivos spintrônicos, como por exemplo em *spin laser* e em investigação de fenômenos físicos como os Férmions de Majorana.¹ Houve, também, um grande desenvolvimento de técnicas de síntese experimentais, como por exemplo a Epitaxia por Feixe Molecular (do inglês Molecular Beam Epitaxy).² Tais técnicas propiciaram a síntese de materiais em fases metaestáveis, viabilizando o estudo de seus parâmetros eletrônicos e estruturais. A possibilidade de sintetizar materiais III-V na fase metaestável *wurtzite* (traduzido para o português como wurtzita) motivou este projeto. Os semicondutores binários III-V na fase metaestável wurtzita foram estudados a partir da utilização da Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Neste projeto foram realizadas as seguintes etapas: 1^a) cálculo dos parâmetros estruturais; 2^a) obtenção das constantes elásticas; 3^a) obtenção e análise das estruturas de bandas a partir dos parâmetros estruturais calculados na primeira etapa e 4^a) obtenção dos parâmetros eletrônicos a partir das estruturas de bandas calculadas na terceira etapa. Em todas as etapas foram utilizados os funcionais LDA e PBE. Além disso, na segunda, na terceira e na quarta etapas, utilizamos também o funcional HSE06. Como resultado, verificou-se que os parâmetros de rede obtidos, tanto com LDA quanto com PBE, foram próximos dos valores experimentais. Por sua vez, em relação às constantes elásticas e à energia de gap (propriedade eletrônica), o funcional HSE06 se mostrou mais próximo em relação aos dados experimentais. Por último, tabelamos todas as propriedades estudadas nesse projeto, a fim de que o leitor possa escolher, dentre os materiais disponíveis, o mais adequado para uma determinada aplicação desejada.

Palavras-chave: DFT. Semicondutor III-V. Estruturas de bandas. Funcionais. HSE06.

ABSTRACT

BONANI, F. D. **Study of Density Functional Theory applied to III-V semiconductors in the wurtzite phase.** 2021. 63p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2021.

The discovery of semiconductors, a true revolution in the electronic area, promotes the development of several electronic components, such as: transistors; light-emitting diodes (LEDs) and solar cells. In recent years, these semiconductor materials have been widely used in new spintronic devices, such as in laser spin and in the investigation of physical phenomena such as the Majorana's fermions.¹ There was also a great development of experimental synthesis techniques, such as Molecular Beam Epitaxia.² Such techniques provide the syntheses of materials in metastable phases, enabling the study of their electronic and structural parameters. The possibility of synthesizing materials III-V in the metastable phase wurtzite motivated this project. The binary semiconductors III-V in the wurtzite metastable phase were studied using the Density Functional Theory (DFT). In this project, the following steps were performed: 1^a) calculating the structural parameters; 2^a) obtaining the elastic constants; 3^a) obtaining and analyzing the band structures from the parameters calculated in the first step and 4^a) obtaining the electronic parameters from the band structures calculated in the third step. In all steps LDA and PBE were used. In addition, in the second, third and fourth steps, we also use the hybrid functional HSE06. As a result, it was found that the lattice parameters obtained, both with LDA and PBE, were close to the experimental values. Regarding the elastic constants, the functional HSE06 proved to be more accurate, we obtained deviations in relation to experimental data of up to 3%. For electronic properties, such as the values for the gap energy, the functional HSE06 proved to be more accurate, when compared to results obtained via PBE and LDA. Finally, we tabulate all the properties studied in this project, so that the reader can choose, among the available materials, the most suitable for a given application.

Keywords: DFT. Semiconductor III-V. Band structures. Functionals. HSE06.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação da fase cristalina wurtzita: a) Célula unitária da fase; b) Primeira zona de Brillouin com os pontos de alta simetria.	28
Figura 2 – Energia do átomo da célula unitária na fase wurtzita (E_w) confrontada com a energia deste na fase <i>zinc-blend</i> (E_z).	33
Figura 3 – Representação gráfica dos parâmetros eletrônicos.	36
Figura 4 – Estruturas de bandas para os Al-x obtidas com os funcionais LDA, PBE e HSE06.	40
Figura 5 – Estruturas de bandas para os Ga-x obtidas com os funcionais LDA, PBE e HSE06.	41
Figura 6 – Estruturas de bandas para os In-x obtidas com os funcionais LDA, PBE e HSE06.	42
Figura 7 – Fundo das bandas de condução obtidas com o funcional HSE06 próximo ao ponto Γ para os semicondutores III-V estudados nesse projeto. . . .	44
Figura 8 – Topo das bandas de valência obtidas com o funcional HSE06 próximo ao ponto Γ para os semicondutores III-V estudados nesse projeto. . . .	45
Figura 9 – Estruturas de bandas para os nitretos obtidas com o funcional HSE α em comparação com as obtidas com o funcional HSE06.	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	–	Comparação dos parâmetros estruturais obtidos utilizando o funcional LDA com aqueles presentes na Literatura. Os parâmetros apresentados referem-se a materiais na fase wurtzita.	31
Tabela 2	–	Comparação dos parâmetros estruturais obtidos utilizando o funcional PBE com aqueles presentes na Literatura. Os parâmetros apresentados referem-se a materiais na fase wurtzita.	32
Tabela 3	–	Comparação das constantes elásticas obtidas neste trabalho com aquelas presentes na Literatura. Todas as constantes são dadas em GPa.	34
Tabela 4	–	Comparação dos parâmetros eletrônicos obtidos neste trabalho com aquelas presentes na Literatura. Todos os parâmetros estão em eV.	37
Tabela 5	–	Comparação dos parâmetros eletrônicos obtidos utilizando o funcional HSE α com aqueles presentes na Literatura. Todos os parâmetros estão em eV.	38
Tabela 6	–	Comparação dos parâmetros estruturais obtidos utilizando o funcional HSE06 com aqueles presentes na Literatura. Os parâmetros apresentados referem-se a materiais na fase wurtzita.	63

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	INTRODUÇÃO À TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE . .	21
2.1	Teoremas de Hohenberg-Kohn	21
2.2	Problema de muitos corpos	21
2.3	Aproximação de Born-Oppenheimer	22
2.4	Partículas não interagentes	23
2.5	Partículas interagentes	24
2.6	Equações de Kohn-Sham	25
3	METODOLOGIA	27
3.1	Wurtzita	27
3.2	Detalhes Computacionais	28
3.3	Aproximações para o potencial de troca-e-correlação	29
3.3.1	Aproximação da Densidade Local	29
3.3.2	Aproximação do Gradiente Generalizado	29
3.3.3	Funcionais Híbridos	30
4	RESULTADOS	31
4.1	Parâmetros Estruturais	31
4.2	Energia Relativa	32
4.3	Constantes Elásticas	33
4.4	Parâmetros eletrônicos	35
4.5	Estruturas de Bandas	38
5	CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	49
5.1	Conclusões deste trabalho	49
5.2	Perspectivas futuras	50
	REFERÊNCIAS	51
	APÊNDICES	55
	APÊNDICE A – TEOREMAS DE HOHENBERG-KOHN	57
A.1	Teorema 1	57
A.2	Teorema 2	58

APÊNDICE B – FUNCIONAL HÍBRIDO HSE	61
APÊNDICE C – PARÂMETROS ESTRUTURAIS OBTIDOS COM UM FUNCIONAL DO TIPO HSE	63

1 INTRODUÇÃO

Os materiais podem ser classificados de acordo com as suas características de transporte eletrônico, sendo eles divididos em 4 grupos:^{3,4} isolantes; condutores; semicondutores e supercondutores.

Com o desenvolvimento de técnicas experimentais, como por exemplo o *Molecular Beam Epitaxy*,² foi possível a síntese de materiais que não estão em suas fases cristalinas mais estáveis (denominadas fases metaestáveis). Podemos citar o caso do semicondutor III-V GaN, cuja fase estável é a wurtzita, que, quando crescido em certas condições de temperatura e pressão, pode ser cristalizado na fase *zinc-blend*.

Embora existam dispositivos eletrônicos desde o começo do século 20, a fabricação de semicondutores foi revolucionária ao permitir o desenvolvimento de novas tecnologias (exemplos: diodos; transistores e LEDs). Recentemente, tecnologias fotovoltaicas mais eficientes foram alcançadas através do uso desses materiais semicondutores no desenvolvimento de células solares. Outro exemplo de aplicação é o desenvolvimento de dispositivos spintrônicos que são baseados no transporte polarizado via *spin*, tal como a *Datta-Das Spin Field Transistor* (SFET) baseado em heteroestruturas⁵ de InGaAs.

Um tópico fundamental para o estudo da Física do Estado Sólido, e por consequente de semicondutores, é a determinação das estruturas de bandas. Essas estruturas podem ser obtidas por meio de experimentos, tal como a técnica ARPES (do inglês, *Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy*)⁶ ou por meio de modelos teóricos.

Dentre os modelos teóricos, destacamos os do tipo *ab initio* e os métodos efetivos. Os modelos *Tight-Binding*⁷ e a Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês, *Density Functional Theory*)⁸ são exemplos do modelo *ab initio* enquanto que o método **k.p**⁹ é um exemplo do tipo modelo efetivo.

O método DFT, utilizado neste trabalho, leva em conta toda a interação atômica entre elétrons e núcleos, e consequentemente, possui um alto custo computacional, limitando assim o seu uso. Um dos alicerces desse método é o esquema Kohn-Sham que nos diz que podemos estudar um sistema interagente como se ele fosse um sistema não interagente sobre o efeito de um potencial efetivo.

Como consequência do uso de um sistema não interagente para o cálculo da energia de um sistema real, portanto interagente, há o surgimento de um termo conhecido como troca-e-correlação que, basicamente, reúne todas as interações entre as partículas. Entretanto, não há uma forma exata de se determinar esse termo, sendo necessárias aproximações para o funcional de troca-e-correlação do sistema interagente.

Este projeto será apresentado da seguinte maneira: no capítulo 2 apresentaremos a fundamentação teórica da Teoria do Funcional da Densidade; no capítulo 3 daremos as principais características de um sistema na fase wurtzita, apresentaremos alguns detalhes computacionais e apresentaremos, sem nos aprofundar, os funcionais utilizados; no capítulo 4 mostraremos os resultados do nosso estudo de funcionais aplicados aos semicondutores III-V na fase wurtzita e, no capítulo 5, apresentaremos a conclusão do trabalho e possíveis desdobramentos futuros para este projeto.

2 INTRODUÇÃO À TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

Na Física do Estado Sólido a maioria dos sistemas recai no problema de muitos corpos, sendo assim necessária uma formulação para esse tipo de problema. O método utilizado neste trabalho é a Teoria do Funcional da Densidade, uma das teorias mais populares da mecânica quântica para descrever propriedades eletrônicas. Neste capítulo, apresentaremos como abordar o problema de muito corpos com o auxílio dessa teoria.

2.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

O formalismo da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) tem como base dois teoremas propostos por Hohenberg-Kohn no ano de 1964,¹⁰ cujas demonstrações se encontram no apêndice A:

Teorema 2.1.1 *A função de onda do estado fundamental e todas as propriedades deste estado são funcionais da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ de maneira unívoca, a menos de uma constante aditiva, a partir do potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$.*

Teorema 2.1.2 *O funcional de energia $E[\rho]$ para o estado fundamental, em um certo potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$, é estacionário com respeito as variações da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ e atinge seu mínimo quando $\rho(\mathbf{r})$ for a densidade eletrônica do estado fundamental.*

No ano de 1965, Kohn e Sham propuseram um novo método para a resolução do problema de muitos corpos¹¹ utilizando os teoremas de Hohenberg-Kohn. Nesse novo método, um sistema com N partículas interagentes era tratado como se fosse um problema com N partículas não interagentes.

As equações de Kohn-Sham serão derivadas em três etapas. Na primeira utilizaremos funcionais para descrever um sistema não interagente (seção 2.4). Na segunda, utilizaremos a mesma abordagem da primeira etapa, entretanto para um sistema interagente (seção 2.5). Na terceira, mostraremos a equivalência das duas etapas anteriores (seção 2.6).

2.2 Problema de muitos corpos

Como dito anteriormente, nosso sistema é um problema de muitos corpos e nessa seção iremos encontrar um Hamiltoniano geral para esse tipo de problema. Resolvendo a equação de *Schrödinger* independente do tempo, pode-se determinar a energia de um sistema específico:

$$H |\psi\rangle = E |\psi\rangle \quad (2.1)$$

O Hamiltoniano não relativístico de um sistema com N elétrons e P núcleos é dado por:

$$H = -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_i^P \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_{\mathbf{R}_i}^2 + \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_i^N \sum_j^P \frac{Z_j e}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} + \sum_{i<j}^P \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (2.2)$$

onde m é a massa do elétron; M_i são as massas dos núcleos; e é a carga fundamental do elétron; Z é a carga do núcleo; $\mathbf{r}_i$ são as posições dos elétrons e $\mathbf{R}_i$ são as posições dos núcleos. Tem-se, ainda, que os dois primeiros termos representam as energias cinéticas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente, e os últimos três termos representam as interações coulombianas elétron-elétron, elétron-núcleo e núcleo-núcleo, respectivamente.

A resolução da equação 2.2 possui um gasto computacional muito elevado devido à complexidade do sistema. Dessa forma, utilizaremos a aproximação de Born-Oppenheimer¹² para viabilizar o cálculo de sistemas reais.

2.3 Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer nos permite dividir o Hamiltoniano do sistema de modo a separar o movimento eletrônico do movimento nuclear. Isso é possível se levarmos em conta que o núcleo possui uma massa superior em relação à massa dos elétrons. Desse modo, pode-se desprezar os termos cinéticos dos núcleos pelo fato dos elétrons terem velocidades maiores. Assim, consideramos que os núcleos permanecem fixos enquanto que os elétrons se movem ao redor daqueles.

O Hamiltoniano para o sistema será então dado por:

$$H = H_e + H_N \quad (2.3)$$

sendo os termos:

$$H_e = -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_i^N \sum_j^P \frac{Z_j e}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (2.4)$$

$$H_N = \sum_{i<j}^P \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (2.5)$$

Além disso, as funções de onda também se tornam separáveis em uma parte eletrônica e outra nuclear, como na equação abaixo:

$$\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_i) = \psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_i) \phi(\mathbf{R}_i) \quad (2.6)$$

Ou seja, resolvendo apenas a parte eletrônica da equação de *Schrödinger*, obtemos um espectro de energia para o sistema.

2.4 Partículas não interagentes

Vamos começar a derivação das equações de Kohn-Sham partindo da equação 2.4 que representa um sistema com N elétrons e P núcleos na aproximação de Born-Oppenheimer. Vamos considerar também que as partículas são independentes, ou seja, não há interação entre os elétrons, a fim de diminuir o custo computacional.

Temos então que:

$$H_e = - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - V_s(\mathbf{r}_i) \quad (2.7)$$

sendo o termo $V_s(\mathbf{r}_i)$ a interação elétron-núcleo. Através do segundo teorema proposto por Hohenberg-Kohn, tem-se a existência de um único funcional de energia com variacional nulo, ou seja:

$$\delta E[\rho] = 0 \quad (2.8)$$

A equação acima será verdadeira se ρ for exatamente a densidade do estado fundamental ρ_0 . Podemos então definir um funcional da energia dada por:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_s[\rho] \quad (2.9)$$

sendo o primeiro termo definido como o funcional da energia cinética da partícula e o segundo termo como o funcional potencial.

Considerando que, em nosso sistema, a interação tem caráter eletrostático, tem-se que o potencial pode ser escrito como:

$$V_s = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v_s(\mathbf{r}) \quad (2.10)$$

sempre respeitando o vínculo do sistema, ou seja, a soma das cargas deve resultar na carga total Q :

$$\int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) = Q \quad (2.11)$$

Vamos agora minimizar o funcional da energia utilizando a técnica dos multiplicadores de Lagrange. Assim temos a equação:

$$\mu = v_s(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta[\rho]} \quad (2.12)$$

sendo μ o multiplicador de Lagrange.

Portanto, resolvendo a equação 2.8 com a utilização do multiplicador de Lagrange μ , demonstrado na equação 2.12, podemos encontrar o estado fundamental de um sistema não-interagente.

2.5 Partículas interagentes

Nesta seção vamos considerar o mesmo sistema do item anterior, N elétrons e P núcleos, mas com interação entre as partículas. Utilizando a aproximação de Born-Oppenheimer, temos que:

$$H_e = - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_i^N \sum_j^P \frac{Z_j e}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (2.13)$$

$$H_e = T + U + V \quad (2.14)$$

sendo o primeiro termo a energia cinética total do sistema (T), o segundo o potencial eletrostático entre os elétrons (U) e o último termo o potencial de interação entre elétrons e núcleos (V).

Como os elétrons possuem o caráter fermiônico, a função de onda dos mesmos deve ser construída a partir do determinante de Slater.¹³ Essa formulação resulta num potencial U com dois termos, sendo o primeiro, o próprio potencial coulombiano, e o segundo termo, um potencial de troca. Ainda, como o determinante de Slater não considera efeitos de correlação, pode-se somar um termo ao potencial de troca referente à correlação eletrônica, resultando assim, no potencial de troca-e-correlação.

Podemos, então, definir o funcional da energia total do sistema como:

$$E[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + E_{xc}[\rho] + V_s[\rho] \quad (2.15)$$

com o funcional dependendo dos funcionais da energia cinética dos elétrons, da energia de interação eletrostática, da energia de troca-e-correlação e da interação elétron-núcleo, respectivamente.

É possível minimizar o funcional da energia novamente, por meio dos multiplicadores de Lagrange. Lembrando da relação 2.10, obtemos:

$$\mu = v_s(\mathbf{r}) + \frac{\delta T[\rho]}{\delta[\rho]} + \frac{\delta U[\rho]}{\delta[\rho]} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta[\rho]} \quad (2.16)$$

sendo μ o multiplicador de Lagrange.

Reescrevendo, temos:

$$\mu = v_{ef}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T[\rho]}{\delta[\rho]} \quad (2.17)$$

com $v_{ef}(\mathbf{r})$ sendo um potencial efetivo composto pela energia de troca-e-correlação, pelo potencial de interação entre elétrons e pela interação elétron-núcleo.

Assim como na seção anterior, determinando μ , teremos uma maneira de encontrar o estado fundamental para um sistema interagente.

2.6 Equações de Kohn-Sham

O *ansatz* proposto por Kohn e Sham para a resolução do problema de muitos corpos consiste em perceber a semelhança entre as equações 2.12 e 2.17, ou seja, podemos tratar o problema de um sistema interagente como se ele fosse um sistema não interagente sob o efeito de um potencial efetivo. Nesse modelo consideramos que o nosso sistema, representado por um único elétron, está sob o efeito de um potencial efetivo devido a presença dos outros elétrons, como pode ser visto no trabalho Capelle.¹⁴

Para obtermos a densidade do estado fundamental, iremos utilizar do esquema Kohn-Sham. As etapas para esse cálculo, do tipo autoconsistente, são:

- propomos uma densidade eletrônica inicial para o sistema. No nosso caso, vamos utilizar a densidade ρ_0 do sistema não interagente;
- a partir dessa densidade eletrônica, determinamos o potencial efetivo $v_{ef}[\rho_0]$;
- resolvemos, então, uma equação do tipo *Schrödinger*:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + v_{ef}(\mathbf{r}) \right] \Psi_i^{KS}(\mathbf{r}) = E_i^{KS} \Psi_i^{KS}(\mathbf{r}) \quad (2.18)$$

determinando-se os estados $\Psi_i^{KS}(\mathbf{r})$, conhecidos como orbitais de Kohn-Sham;

- a partir dos estados determinados, podemos calcular a nova densidade eletrônica através da relação:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\Psi_i^{KS}(\mathbf{r})|^2 \quad (2.19)$$

- calculamos o novo potencial efetivo $v_{ef}[\rho]$, a partir da densidade eletrônica do item anterior;
- comparamos a densidade eletrônica apurada com a densidade eletrônica utilizada no começo deste ciclo. Se a diferença entre as duas densidades eletrônicas for superior a um δ previamente estabelecido, partimos para um novo ciclo utilizando-se como parâmetro inicial uma composição da densidade eletrônica inicial e da densidade eletrônica calculada no ciclo anterior, gerando assim, o ciclo auto consistente. Caso contrário, o processamento se encerra.

Vale ressaltar que não se conhece a forma funcional do potencial efetivo $v_{ef}[\rho]$ e para tentar resolver esse problema é necessário recorrer a aproximações. As aproximações disponíveis podem levar em consideração: a densidade eletrônica; a densidade eletrônica e suas derivadas; ou a densidade eletrônica, as suas derivadas e outras funções, como por exemplo Hartree-Fock.

3 METODOLOGIA

Nesse capítulo apresentaremos as principais características de um sistema na fase wurtzita, comentaremos, brevemente, alguns detalhes computacionais utilizados com o software Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP) e daremos mais detalhes sobre as aproximações utilizadas para o potencial de troca-e-correlação.

3.1 Wurtzita

Neste trabalho, estudamos semicondutores III-V em sua fase wurtzita.

A fase wurtzita é representada por uma rede de empacotamento hexagonal denso (HCP, do inglês *Hexagonal Close-Packed*) com quatro átomos na base. A célula unitária dessa fase possui três parâmetros estruturais: a o parâmetro de rede no plano (a distância de átomos de mesma espécie no plano); c o parâmetro de rede na direção perpendicular ao plano da base (a distância entre átomos de mesma espécie em planos paralelos) e u a distância entre os átomos mais próximos na direção perpendicular à base.

As posições atômicas, em coordenadas cartesianas, são dadas por:

- átomo 1: $(0,0,0)$;
- átomo 2: $(0,0,uc)$;
- átomo 3: $a\left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{6}, \frac{c}{2a}\right)$;
- átomo 4: $a\left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{6}, \left(u + \frac{1}{2}\right)\frac{c}{a}\right)$.

e os pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin, em coordenadas com relação aos vetores da rede recíproca, são dados por:

- $\Gamma = (0, 0, 0)$
- $A = \left(0, 0, \frac{1}{2}\right)$
- $K = \left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0\right)$
- $H = \left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}\right)$
- $M = \left(\frac{1}{2}, 0, 0\right)$
- $L = \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right)$

Na Figura 1, encontra-se uma representação gráfica da célula unitária e da primeira zona de Brillouin para a rede cristalina wurtzita.

Figura 1 – Representação da fase cristalina wurtzita: a) Célula unitária da fase; b) Primeira zona de Brillouin com os pontos de alta simetria.

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.2 Detalhes Computacionais

Nos cálculos realizados neste trabalho foram utilizados o funcional LDA (sigla do inglês *Local Density Approximation*), o funcional proposto por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) e o funcional híbrido proposto por Heyd, Scuzeria, Ernzerhof (HSE). Utilizou-se, também, o método PAW¹⁵ (do inglês *Plane Augmented Wave*), conforme implementado pelo software VASP, versão 5.4.4, e com o emprego das bibliotecas¹⁶ PAW fornecidas pelo VASP.

Realizamos os seguintes procedimentos com auxílio do VASP: a) minimizações consecutivas do volume da célula unitária a fim de identificar o estado fundamental de cada material analisado; b) a partir do resultado obtido em a), determinamos a densidade eletrônica; c) a partir do resultado em b), calculamos as estruturas de bandas para todos os materiais e d) a partir do resultado em b), determinamos as constantes elásticas para todos os materiais.

É importante salientar que, nas etapas b) e c) descritas acima, foi utilizado o acoplamento de spin-órbita a fim de representar melhor os sistemas reais.

Após a realização de testes de convergência, observamos que, com a utilização de um *cutoff* de 600 eV, as energias totais, bem como as estruturas de bandas, convergem. Entretanto, para o tensor de *stress* e constantes elásticas, constatamos a necessidade de que o *cutoff* fosse 800 eV. A energia de *cutoff* é muito importante em cálculos de DFT, pois está relacionada à quantidade de ondas planas utilizadas para descrever a função de onda do sistema. Considerado que as ondas planas são a *basis set* da DFT, tem-se que,

quanto mais ondas forem incluídas no cálculo, melhor será a representação da função de onda para o sistema. Todavia, haverá um determinado valor para o *cutoff* que, mesmo com o aumento do número de ondas planas, será mínima a melhoria na descrição da função de onda do sistema.

Para a integração da zona de Brillouin, utilizamos o esquema de Monkhorst-Pack¹⁷ com uma grade de pontos $\mathbf{k}$, centrado no ponto Γ , de $11 \times 11 \times 6$ para obter o volume de equilíbrio e uma grade de $22 \times 22 \times 12$ para obtenção das propriedades elásticas.

3.3 Aproximações para o potencial de troca-e-correlação

Como dito na seção 2.6, a expressão exata para o termo de troca-e-correlação $E_{xc}[\rho]$ não é conhecida, sendo assim necessárias aproximações para o uso correto das equações de Kohn-Sham. Nesta seção, detalharemos melhor as aproximações utilizadas nesse projeto.

3.3.1 Aproximação da Densidade Local

Na aproximação LDA o termo de troca-e-correlação pode ser escrito como:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) e_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (3.1)$$

onde $\rho(\mathbf{r})$ é a densidade eletrônica no ponto $\mathbf{r}$ e $e_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ é a energia de troca-e-correlação por partícula de um gás homogêneo de elétrons com densidade ρ .

Além disso, a energia de troca-e-correlação pode ser subdividida em dois termos:

$$e_{xc}[\rho] = e_x(\rho) + e_c(\rho) \quad (3.2)$$

onde a energia de troca $e_x(\rho)$ é a energia do gás de elétrons homogêneo conhecida analiticamente¹⁸ e o termo referente à correlação eletrônica $e_c(\rho)$ pode ser obtido através de simulações computacionais. Ceperley e Alder,¹⁹ no ano de 1980, determinaram um possível valor para $e_c(\rho)$ a partir de uma simulação de Monte Carlo para o gás de elétrons homogêneo e interagente.

Vemos pelas definições acima que a LDA é adequada para descrever sistemas onde a densidade eletrônica é aproximadamente uniforme. Todavia, nem todos os sistemas físicos reais possuem densidade eletrônica uniforme, implicando, assim, na necessidade de recorrer a outras aproximações para obtermos uma descrição mais correta.

3.3.2 Aproximação do Gradiente Generalizado

Na aproximação GGA (siga do inglês *Generalized Gradient Approximation*), o termo de troca-e-correlação leva em conta, além da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ no ponto $\mathbf{r}$, o gradiente da densidade eletrônica $\nabla\rho(\mathbf{r})$ neste mesmo ponto. Assim, podemos escrever o termo de troca-e-correlação como:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) e_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (3.3)$$

Diferentemente da aproximação LDA, cuja densidade depende de um único parâmetro ($e_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$), nas aproximações do tipo GGA a densidade depende de dois parâmetros ($e_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})]$). Dentre as possíveis parametrizações disponíveis para um funcional do tipo GGA, neste projeto, foi adotada aquela definida por Perdew, Burke e Ernzerhof.²⁰

Ocorre que, mesmo com a aproximação do tipo GGA, os valores obtidos para a energia de *gap* não se aproximaram dos valores obtidos experimentalmente. Desta forma, tornou-se necessário recorrer a outras aproximações para obtermos uma melhor descrição desse tipo de propriedade.

3.3.3 Funcionais Híbridos

Além das aproximações do tipo LDA e GGA, existe ainda uma classe de aproximações (aproximação híbrida, por exemplo) que incorpora a troca exata calculada pela teoria de Hartree-Fock (HF).

A aproximação híbrida foi introduzida, no ano de 1993, por Becke.²¹ Um termo de troca-e-correlação híbrido é usualmente construído a partir de uma combinação linear do termo de troca exata, dado por:

$$E_x^{HF} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \int \int \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(\mathbf{r}_1) \psi_i(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (3.4)$$

com um termo de troca-e-correlação de outro funcional, por exemplo E_{xc}^{PBE} obtido com a aproximação GGA.

Em projetos desenvolvidos anteriormente no grupo,^{22,23} foram obtidos resultados mais próximos de dados experimentais com a utilização do funcional proposto por Heyd-Scuzeria-Ernzerhof (HSE). Portanto, neste trabalho, optou-se pela utilização deste mesmo funcional híbrido.

De acordo com os autores deste modelo de aproximação, pode-se dividir a interação em duas partes:

$$\frac{1}{r} = \frac{\text{erfc}(\omega r)}{r} + \frac{\text{erf}(\omega r)}{r} \quad (3.5)$$

onde $\text{erfc}(\omega r) = 1 - \text{erf}(\omega r)$. O primeiro termo dessa equação representa o termo de curto alcance (SR, do inglês *Short Range*) e o segundo termo o de longo alcance (LR, do inglês *Long Range*). Com essa formulação, os autores do artigo Heyd-Scuzeria-Ernzerhof²⁴ perceberam que o termo da correlação ligado à LR cancela com o termo de troca. Desse modo, precisamos apenas tratar o termo de SR com Hartree-Fock.

O termo de troca-e-correlação, na aproximação híbrida HSE, é dado por:

$$E_{xc}^{HSE} = \alpha E_x^{HF,SR}(\omega) + (1 - \alpha) E_x^{PBE,SR}(\omega) + E_x^{PBE,LR}(\omega) + E_c^{PBE} \quad (3.6)$$

onde α é o *mixing parameter* e ω é o parâmetro ajustável que controla o curto alcance da interação (a dedução da equação se encontra no apêndice B). Para o HSE06, os valores desses parâmetros são $\alpha = 0.25$ e $\omega = 0.206$.

4 RESULTADOS

Os parâmetros e procedimentos descritos na seção 3.2 foram aplicados para a obtenção de todos os resultados presentes neste capítulo. Começaremos apresentando os parâmetros estruturais que são a base para se obter o estado fundamental de cada semiconductor e, conseqüentemente, a densidade eletrônica do mesmo. Em seguida apresentaremos uma comparação energética entre as fases wurtzita e *zinc-blend*, constantes elásticas, estruturas de bandas para todos os III-V estudados neste projeto e os parâmetros eletrônicos de cada composto, obtido através da análise das estruturas de bandas.

4.1 Parâmetros Estruturais

Para a obtenção dos parâmetros estruturais, conforme descritos na seção 3.1, utilizamos os funcionais LDA e PBE para a aproximação do potencial de troca-e-correlação, desconsiderando o acoplamento spin-órbita, pois apenas aumentaria o gasto computacional sem resultar em melhorias significativas em relação aos dados experimentais.

Os valores dos parâmetros estruturais obtidos com o funcional LDA estão presentes na Tabela 1 enquanto os obtidos com o funcional PBE estão presentes na Tabela 2.

Tabela 1 – Comparação dos parâmetros estruturais obtidos utilizando o funcional LDA com aqueles presentes na Literatura. Os parâmetros apresentados referem-se a materiais na fase wurtzita.

	Este Trabalho				Literatura			
	a (Å)	c (Å)	c/a	u	a (Å)	c (Å)	c/a	u
AlN	3.091	4.947	1.600	0.390	3.110 ¹	4.980 ¹	1.601 ¹	0.382 ¹
AlP	3.835	6.300	1.643	0.371	3.883 ³	6.374 ³	1.641 ³	0.371 ³
AlAs	3.977	6.539	1.644	0.370	3.9 ⁴	6.5 ⁴	1.666 ⁴	0.360 ⁴
AlSb	4.313	7.107	1.648	0.368	4.338 ⁵	7.085 ⁵	1.633 ⁵	0.375 ⁵
GaN	3.187	5.185	1.627	0.378	3.190 ¹	5.189 ¹	1.626 ¹	0.377 ¹
GaP	3.823	6.304	1.649	0.368	3.84 ⁶	6.31 ⁶	1.643 ⁶	0.370 ⁶
GaAs	3.965	6.537	1.649	0.368	3.997 ⁵	6.528 ⁵	1.633 ⁵	0.375 ⁵
GaSb	4.274	7.043	1.648	0.368	4.310 ⁵	7.039 ⁵	1.633 ⁵	0.375 ⁵
InN	3.553	5.722	1.610	0.386	3.5365 ²	5.7039 ²	1.641 ²	0.371 ²
InP	4.148	6.808	1.641	0.371	4.151 ⁵	6.778 ⁵	1.632 ⁵	0.375 ⁵
InAs	4.275	7.026	1.644	0.370	4.285 ⁵	6.997 ⁵	1.632 ⁵	0.375 ⁵
InSb	4.563	7.514	1.647	0.369	4.582 ⁵	7.482 ⁵	1.632 ⁵	0.375 ⁵
	¹ Ref. ²⁵	² Ref. ²⁶	³ Ref. ²⁷		⁴ Ref. ²⁸	⁵ Ref. ²⁹	⁶ Ref. ³⁰	

Fonte: Elaborada pelo autor.

Pelos resultados apresentados na Tabela 1 acima e na Tabela 2 a seguir, vemos que, tanto utilizando o funcional LDA quanto o funcional PBE, os parâmetros estruturais obtidos ficam próximos daqueles presentes na Literatura.

Tabela 2 – Comparação dos parâmetros estruturais obtidos utilizando o funcional PBE com aqueles presentes na Literatura. Os parâmetros apresentados referem-se a materiais na fase wurtzita.

	Este Trabalho				Literatura			
	a (Å)	c (Å)	c/a	u	a (Å)	c (Å)	c/a	u
AlN	3.113	5.013	1.610	0.386	3.110 ¹	4.980 ¹	1.601 ¹	0.382 ¹
AlP	3.863	6.338	1.641	0.371	3.883 ³	6.374 ³	1.641 ³	0.371 ³
AlAs	4.006	6.581	1.643	0.371	3.9 ⁴	6.5 ⁴	1.666 ⁴	0.360 ⁴
AlSb	4.339	7.140	1.646	0.369	4.338 ⁵	7.085 ⁵	1.633 ⁵	0.375 ⁵
GaN	3.201	5.199	1.624	0.379	3.190 ¹	5.189 ¹	1.626 ¹	0.377 ¹
GaP	3.853	6.345	1.647	0.369	3.84 ⁶	6.31 ⁶	1.643 ⁶	0.370 ⁶
GaAs	3.996	6.580	1.647	0.369	3.997 ⁵	6.528 ⁵	1.633 ⁵	0.375 ⁵
GaSb	4.300	7.082	1.647	0.369	4.310 ⁵	7.039 ⁵	1.633 ⁵	0.375 ⁵
InN	3.617	5.825	1.610	0.386	3.5365 ²	5.7039 ²	1.641 ²	0.371 ²
InP	4.182	6.854	1.639	0.372	4.151 ⁵	6.778 ⁵	1.632 ⁵	0.375 ⁵
InAs	4.312	7.075	1.641	0.371	4.285 ⁵	6.997 ⁵	1.632 ⁵	0.375 ⁵
InSb	4.598	7.558	1.644	0.370	4.582 ⁵	7.482 ⁵	1.632 ⁵	0.375 ⁵
	¹ Ref. ²⁵	² Ref. ²⁶	³ Ref. ²⁷		⁴ Ref. ²⁸	⁵ Ref. ²⁹	⁶ Ref. ³⁰	

Fonte: Elaborada pelo autor.

É conveniente destacar que, no caso dos nitretos, os parâmetros estruturais obtidos com a utilização do funcional LDA foram mais próximos dos experimentais do que aqueles obtidos com a utilização do funcional PBE.

Os desvios apurados para os parâmetros a e c calculados com LDA foram, respectivamente, de: 0.61% e 0.66% para o AlN; 0.09% e 0.08% para o GaN e 0.47% e 0.32% para o InN. Por sua vez, os desvios apurados para os parâmetros a e c calculados com PBE foram, respectivamente, de: 0.10% e 0.66% para o AlN; 0.38% e 0.21% para o GaN e 2.28% e 2.12% para o InN.

O parâmetro u está relacionado com a distância de separação dos átomos de ambas as espécies do nosso cristal na direção da ligação, do tipo sp^3 , e seu valor ideal, definido como se a distância de uma espécie para outra fosse a mesma em todas as direções, é $u = 3/8 = 0.375$. Comparando esse valor de u ideal com os nossos parâmetros, tanto para LDA quanto para PBE, vemos que o valor de u para os nitretos está acima do valor ideal enquanto que para os demais III-V estudados seu valor de u está abaixo.

Percebemos, também, que, quanto maior for o raio atômico do elemento da família V estudado, maiores foram os valores dos parâmetros a e c.

4.2 Energia Relativa

Na Figura 2, a seguir, temos a representação gráfica das energias relativas ($E_W - E_Z$) para os compostos III-V estudados neste projeto.

As energias apresentadas, tanto na fase wurtzita quanto na *zinc-blend*, foram obtidas após a realização, neste projeto, de minimizações sucessivas da célula unitária, a fim de obter o estado fundamental de cada composto. Subtraiu-se, então, a energia por átomo da fase *zinc-blend* da energia por átomo na fase wurtzita.

Figura 2 – Energia do átomo da célula unitária na fase wurtzita (E_w) confrontada com a energia deste na fase *zinc-blend* (E_z).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Valores negativos demonstram que os nitretos (AlN, GaN e InN) têm como fase de menor energia a wurtzita, enquanto que os demais materiais III-V estudados neste projeto têm como fase de menor energia a *zinc-blend*.

Uma possível explicação para essa configuração dos materiais poderia estar relacionada com o parâmetro estrutural u . Observando os parâmetros estruturais, apresentados na Tabela 1 e na Tabela 2, vemos que para os nitretos os valores de u variam entre 0.378 e 0.390, enquanto que para os demais compostos III-V os valores do parâmetro u foram próximos de 0.370.

4.3 Constantes Elásticas

A estrutura cristalina wurtzita tem a simetria definida pelo grupo espacial $P6_3mc$, que está associado ao grupo pontual C_{6v} . Analisando o grupo de simetria, é possível mostrar que existem cinco constantes elásticas não equivalentes, sendo elas: C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} e C_{44} .

As constantes C_{11} e C_{33} representam o módulo de compressão axial, ou seja, o *stress* aplicado em uma direção induz *strain* na mesma direção. Por outro lado, as constantes C_{12} e C_{13} representam o *stress* induzindo *strain* em direções perpendiculares à sua aplicação.

E ainda, a constante C_{44} representa a deformação nas faces induzida pelo *stress* em uma direção paralela a elas.

Dos métodos computacionais mais comuns utilizados para a obtenção das constantes elásticas, optamos pelo método^{31,32} *energy-strain*. Neste modelo, a energia elástica obtida por um material linearmente elástico, durante o alongamento com a aplicação de uma força de *stress*, é dado por:

$$U = \frac{1}{2} \frac{V}{E^2} \sigma^2 \quad (4.1)$$

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (4.2)$$

onde σ , ϵ , V e E representam, respectivamente, o *stress* aplicado, o *strain* induzido, o volume e o módulo de Young.

Os valores das contantes elásticas obtidas neste trabalho com a utilização dos funcionais LDA, PBE e HSE06 são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Comparação das constantes elásticas obtidas neste trabalho com aquelas presentes na Literatura. Todas as constantes são dadas em GPa.

		AlN	AlP	AlAs	AlSb	GaN	GaP	GaAs	GaSb	InN	InP	InAs	InSb
C_{11}	LDA	379.59	157.73	134.03	99.64	368.67	168.61	140.02	104.84	229.50	117.14	98.97	77.57
	PBE	376.28	149.60	123.66	90.72	329.39	149.64	119.74	87.57	203.53	103.36	84.13	63.99
	HSE06	392.39	154.93	131.09	97.92	361.12	162.70	134.42	101.10	222.80	112.38	94.00	73.22
	Literatura	410.5 ¹	152.2 ⁴	135.0 ⁵	100.8 ⁵	390 ²	178.8 ⁵	147.6 ⁵	109.4 ⁵	225 ³	131.1 ⁵	110.3 ⁵	85.4 ⁵
C_{12}	LDA	127.49	63.39	53.46	39.62	154.00	60.50	50.01	37.10	125.22	54.84	46.45	34.58
	PBE	128.63	55.90	45.43	32.91	127.83	33.67	39.41	28.89	102.12	44.45	36.44	27.15
	HSE06	144.65	61.61	52.38	39.83	161.51	60.85	51.54	38.66	127.71	54.78	47.41	36.11
	Literatura	148.5 ¹	52.3 ⁴	50.8 ⁵	38.0 ⁵	145 ²	56.3 ⁵	46.0 ⁵	34.8 ⁵	109 ³	51.3 ⁵	42.8 ⁵	32.5 ⁵
C_{13}	LDA	95.43	47.71	28.18	28.78	117.14	42.41	33.67	24.87	106.34	42.63	34.90	25.24
	PBE	98.23	41.54	31.55	23.13	95.04	40.09	25.34	28.19	84.99	33.45	26.29	18.66
	HSE06	112.46	45.37	37.38	29.20	125.06	42.95	35.03	27.66	110.85	42.68	35.80	26.98
	Literatura	98.9 ¹	40.1 ⁴	38.2 ⁵	29.5 ⁵	106 ²	41.2 ⁵	33.4 ⁵	25.9 ⁵	108 ³	38.6 ⁵	32.1 ⁵	24.9 ⁵
C_{33}	LDA	366.34	178.69	154.14	115.86	401.59	196.74	163.19	122.14	227.29	134.92	115.26	91.19
	PBE	356.59	167.54	141.61	104.53	355.81	172.62	138.08	101.68	203.43	117.53	96.99	75.13
	HSE06	366.67	174.96	150.55	113.62	391.00	189.71	157.75	114.74	215.66	128.87	109.66	86.49
	Literatura	388.5 ¹	168.2 ⁴	147.6 ⁵	109.3 ⁵	398 ²	193.8 ⁵	160.2 ⁵	118.3 ⁵	265 ³	143.8 ⁵	120.9 ⁵	93.1 ⁵
C_{44}	LDA	112.00	36.94	32.12	23.36	91.13	42.78	35.64	26.30	46.83	25.94	21.96	17.51
	PBE	112.45	31.86	31.86	22.93	86.06	49.83	32.45	23.51	45.39	24.69	20.01	15.64
	HSE06	123.82	46.57	39.36	28.97	99.77	50.83	41.44	30.91	46.55	28.69	23.23	18.47
	Literatura	124.6 ¹	37.3 ⁴	34.2 ⁵	25.9 ⁵	105 ²	51.2 ⁵	42.4 ⁵	31.3 ⁵	55 ³	32.1 ⁵	27.3 ⁵	21.6 ⁵
		¹ Ref. ³³	² Ref. ³⁴	³ Ref. ³⁵	⁴ Ref. ²⁷	⁵ Ref. ³⁶							

Fonte: Elaborada pelo autor.

Pelas constantes elásticas apresentadas na Tabela 3 vemos que para o caso dos nitretos o funcional HSE obteve constantes mais próximas dos dados experimentais do que os funcionais LDA e PBE. A média dos desvios dos nossos resultados com a utilização

do funcional HSE06 foi de: 0.09% para o AlN; 3.04% para o GaN e 3.03% para o InN enquanto que utilizando LDA ou PBE obtivemos médias de desvios entre 8% e 15%.

Para os demais semicondutores III-V estudados neste projeto, não foram encontrados dados experimentais para fins de comparação com os nossos resultados. Tal ausência de dados experimentais pode ser explicada pelo fato de que muitos desses materiais ainda estão sendo sintetizados. Esperamos que para esses materiais, a utilização do funcional HSE06 obtenha desvios na mesma ordem de grandeza do caso dos nitretos.

4.4 Parâmetros eletrônicos

Após obtermos as estruturas de bandas para os semicondutores III-V na fase wurtzita, apresentadas na seção 4.5, determinamos três de seus parâmetros eletrônicos: energia de *Gap* (E_g); *Spin-Orbit Splitting* (Δ_{so}) e *Crystal Field Splitting* (Δ_{cr}).

O parâmetro E_g é medido como a diferença de energia entre o topo da banda de valência e o fundo da faixa de condução. Esses dois pontos podem ou não estar no mesmo ponto k na primeira zona de Brillouin. Caso eles estejam, a transição entre esses dois pontos é chamada de transição direta e o material é dito como tendo *gap* direto. Caso contrário, a transição entre esses dois pontos é chamada de transição indireta e o material é dito como tendo *gap* indireto.

O parâmetro Δ_{so} tem como origem o acoplamento de spin-órbita (SOC, do inglês *Spin-Orbit Coupling*). O SOC é um efeito quântico relativístico, sem análogo na mecânica clássica, associado à interação entre o momento magnético intrínseco do elétron com o momento angular orbital do mesmo. O espectro de energia atômico é afetado pelo SOC, como pode ser visto no trabalho de Dresselhaus³⁷ da década de 50.

O parâmetro Δ_{cr} tem como origem a Teoria do Campo Cristalino³⁸ que descreve a quebra de degenerescências de estados orbitais atômicos devido a um campo elétrico estático produzido por uma distribuição de carga.

Na literatura, os parâmetros Δ_{so} e Δ_{cr} podem ser extraídos com auxílio da seguinte equação^{39,40}:

$$\Delta_{1,2} = -\frac{\Delta_{so} + \Delta_{cr}}{2} \pm \frac{\sqrt{(\Delta_{so} + \Delta_{cr})^2 - u^{-1}\Delta_{so}\Delta_{cr}}}{2} \quad (4.3)$$

onde $\Delta_1 = \Gamma_7^{\parallel} - \Gamma_9$ e $\Delta_2 = \Gamma_7^{\perp} - \Gamma_9$ e com os valores do parâmetro u obtidos na Tabela 1 e na Tabela 2.

A partir de uma análise de simetria utilizando o grupo duplo, modelo teórico que pertence à Teoria dos Grupos, foi possível obter as representações das bandas da camada de valência do tipo buraco pesado Γ_9 (do inglês HH, *heavy-hole*), buraco leve $\Gamma_7^{\parallel}$ (do inglês LH, *light hole*) e banda relacionado ao *splitting* do campo cristalino $\Gamma_7^{\perp}$ (do inglês CH, *crystal-field splitting*).

Na Figura 3 temos uma representação gráfica do parâmetro eletrônico E_g e dos parâmetros auxiliares Δ_1 e Δ_2 .

Figura 3 – Representação gráfica dos parâmetros eletrônicos.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Tabela 4 a seguir apresentamos os valores dos parâmetros eletrônicos obtidos com os funcionais LDA, PBE e HSE06 que, por sua vez, foram comparados com os dados presentes na Literatura.

Com relação ao parâmetro de spin-órbita vemos que, assim como no caso dos parâmetros estruturais, quanto maior for o raio atômico do elemento da família V estudado, maior será o seu valor. Esse fenômeno foi observado com todos os funcionais utilizados nesse trabalho. Para o parâmetro *crystal-field*, apresentamos na tabela os módulos de seu valor para cada funcional e material. Entretanto, como será visto melhor na seção 4.5, para os nitretos esse valor é negativo pelo fato de ocorrer uma inversão entre as bandas do topo da camada de valência.

Para as energias de *gap* os desvios apurados utilizando o funcional LDA, em relação aos dados experimentais, foram de: 29.02% para AlN; 42.09% para GaN; 43.03% para GaP; 99.89% para InN; 72.79% para InP e 81.85% para o InAs. Para o funcional PBE os desvios, em relação aos dados experimentais, foram de: 32.56% para AlN; 44.89% para GaN; 43.03% para GaP; 99.33% para InN; 62.73% para InP e 86.30% para o InAs. E os

Tabela 4 – Comparação dos parâmetros eletrônicos obtidos neste trabalho com aquelas presentes na Literatura. Todos os parâmetros estão em eV.

		AlN	AlP	AlAs	AlSb	GaN	GaP	GaAs	GaSb	InN	InP	InAs	InSb
E_g	LDA	4.401	1.762	1.630	0.755	2.027	1.202	0.424	0.012	0.001	0.449	0.098	0.015
	PBE	4.181	1.922	1.671	0.798	1.929	1.202	0.424	0.012	0.006	0.615	0.074	0.079
	HSE06	5.620	2.653	2.433	1.474	3.169	2.149	1.272	0.572	0.666	1.399	0.326	0.218
	Literatura	6.2 ²	2.969 ⁵	1.971 ⁵	1.891 ⁵	3.5031 ³	2.11 ⁹	1.460 ⁸	0.509 ⁵	0.9 ⁴	1.65 ⁷	0.540 ⁷	0.287 ⁵
Δ_{so}	LDA	0.020	0.064	0.140	0.691	0.037	0.087	0.357	0.529	0.034	0.101	0.604	0.894
	PBE	0.019	0.059	0.128	0.662	0.025	0.085	0.375	0.680	0.383	0.090	0.535	0.869
	HSE06	0.023	0.066	0.117	0.662	0.031	0.087	0.371	0.720	0.042	0.061	0.389	1.205
	Literatura	0.013 ¹	0.070 ⁵	0.319 ⁵	0.683 ⁵	0.017 ³	0.082 ⁵	0.351 ⁵	0.777 ⁵	0.001 ⁶	0.108 ⁵	0.379 ⁵	0.787 ⁵
Δ_{cr}	LDA	0.228	0.125	0.312	0.187	0.014	0.199	0.197	0.274	0.034	0.214	0.189	0.257
	PBE	0.152	0.109	0.299	0.170	0.007	0.180	0.173	0.139	0.036	0.160	0.535	0.239
	HSE06	0.261	0.103	0.322	0.157	0.016	0.168	0.154	0.184	0.029	0.130	0.088	0.389
	Literatura	0.219 ¹	0.409 ⁵	0.338 ⁵	0.276 ⁵	0.025 ³	0.341 ⁵	0.244 ⁵	0.239 ⁵	0.041 ⁶	0.303 ⁵	0.195 ⁵	0.159 ⁵
1 Ref. ⁴¹		2 Ref. ⁴²		3 Ref. ³⁹		4 Ref. ²⁶		5 Ref. ⁴⁰		6 Ref. ⁴³		7 Ref. ⁴⁴	
		8 Ref. ⁴⁵				9 Ref. ⁴⁶							

Fonte: Elaborada pelo autor.

desvios para o funcional HSE06, em relação aos dados experimentais, foram de: 15.16% para AlN; 9.46% para GaN; 1.85% para GaP; 26.00% para InN; 15.21% para InP e 39.63% para o InAs.

Apesar do funcional híbrido HSE06 obter melhores resultados para a energia de *gap*, se comparado com os funcionais LDA e PBE, ainda não conseguimos resultados próximos dos valores experimentais. Melhores resultados poderiam ser obtidos ajustando os valores dos parâmetros ω e α do funcional HSE.

Trabalhos anteriores do grupo^{22,23} mostraram que variando ω diminuimos a estabilidade da convergência da densidade eletrônica. Logo, variar esse parâmetro não é muito recomendável. Por outro lado, variar o parâmetro α afeta principalmente o termo de SR, na qual possui um importante papel para o estudo de propriedades eletrônicas.⁴⁷

Desse modo, a fim de descrever melhor os parâmetros dos nitretos, fixamos o valor de ω utilizado com o funcional HSE06 e variamos α a fim de reproduzir os valores experimentais. Logo, os valores atribuídos ao parâmetro α foram 0.355, 0.32 e 0.305 para os materiais AlN, GaN e InN, respectivamente. Os correspondentes resultados da utilização desse funcional se encontram na Tabela 5.

Comparando os valores para a energia de *gap* dos nitretos na Tabela 4 e na Tabela 5 vemos que a energia ficou mais próxima dos dados experimentais com o HSE α , o que já era esperado por estarmos realizando um ajuste com base nesse parâmetro. Para o parâmetro de *crystal-field*, o ajuste da energia de *gap* resultou em uma inversão das bandas de valência e, portanto, em valores negativos para esse parâmetro. Com relação ao parâmetro de spin-órbita não há uma mudança significativa entre HSE06 e HSE α .

Tabela 5 – Comparação dos parâmetros eletrônicos obtidos utilizando o funcional HSE α com aqueles presentes na Literatura. Todos os parâmetros estão em eV.

	Este Trabalho			Literatura		
	E_g	Δ_{so}	Δ_{cr}	E_g	Δ_{so}	Δ_{cr}
AlN	6.182	0.024	0.271	6.11 ¹ , 6.2 ²	0.013 ¹	0.219 ¹
GaN	3.513	0.034	0.022	3.5031 ³	0.017 ³	0.025 ³
InN	0.891	0.046	0.035	0.9 ⁴	0.001 ⁵	0.041 ⁵
	¹ Ref. ⁴¹	² Ref. ⁴²	³ Ref. ³⁹	⁴ Ref. ²⁶	⁵ Ref. ⁴³	

Fonte: Elaborada pelo autor.

É importante destacar que a utilização do HSE α para fins de melhora da energia de *gap* não resulta em alteração considerável nos valores dos parâmetros estruturais, ou seja, esse ajuste não altera a célula unitária do material. Os parâmetros estruturais obtidos com a utilização do funcional HSE α se encontram no apêndice C.

4.5 Estruturas de Bandas

Na Literatura existem trabalhos utilizando o funcional LDA⁴⁸ ou um funcional da classe GGA que, no entanto, não conseguem calcular corretamente os parâmetros eletrônicos dos semicondutores.

Tal fato pode ser explicado por uma energia de *gap* subestimada. No caso de materiais com *gap* muito pequeno, como é o caso do InN, ocorre uma inversão entre o topo da banda de valência com as bandas do fundo da faixa de condução. Para tentar minimizar este erro adotamos o uso do funcional híbrido HSE06 para o cálculo do termo de troca-e-correlação.

Nas Figuras 4, 5 e 6 apresentamos as estruturas de bandas para os elementos da família V ligados aos elementos químicos Al, Ga e In, respectivamente, considerando as aproximações para o termo de troca-e-correlação citadas na seção 3.3.

As estruturas de bandas obtidas neste trabalho são semelhantes àsquelas presentes na Literatura para a fase cristalina wurtzita. Com exceção do InP, a energia de *gap*, mesmo quando utilizado qualquer um dos três funcionais citados anteriormente, diminui conforme se aumenta o raio atômico dos elementos ligantes.

Com relação à exceção mencionada no parágrafo anterior, temos que, embora o elemento químico P tenha um raio atômico maior que o elemento químico N, pela análise da Figura 6, observamos que a energia de *gap* do semicondutor InP é maior que a energia de *gap* do semicondutor InN. Tal fenômeno não é observado quando o elemento químico P está ligado aos elementos químicos Al ou Ga.

Outra constatação decorrente da análise das mesmas figuras é que, independentemente do funcional utilizado neste projeto, os materiais AlP e AlAs apresentaram *gap*

indireto. Para o semicondutor AlP, a energia de *gap* se encontra entre os pontos Γ e M enquanto que para o semicondutor AlAs a energia de *gap* se encontra entre o ponto Γ e um ponto ao longo da direção M-L.

Continuando nossa análise, observamos que, ao utilizarmos o funcional LDA e o funcional PBE, ocorre, no ponto Γ , um cruzamento entre as bandas de condução com as de valência para os materiais GaSb, InP, InAs e InSb. Tal fato não ocorre quando utilizamos o funcional HSE06.

Verificamos, ainda, que para os materiais GaAs, InP, InAs e InSb existe, próximo ao ponto Γ , uma inversão entre as bandas de mais baixa energia da camada de condução independentemente do funcional utilizado neste projeto.

O fenômeno descrito no parágrafo anterior pode ser melhor visualizado através da Figura 7 onde apresentamos as bandas de condução próximo ao ponto Γ obtidas com o funcional HSE06.

Nas Figuras 7 e 8 apresentamos gráficos que reproduzem, respectivamente, o fundo da faixa de condução e o topo das bandas da camada de valência para os semicondutores III-V estudados neste projeto, cujos dados foram obtidos com a utilização do funcional HSE06.

As bandas presentes nestas figuras foram examinadas levando-se em consideração o modelo do grupo duplo presente na Teoria dos Grupos.⁴⁹ Este modelo tem como finalidade realizar uma análise de simetria mais detalhada a partir da presença do *spin* do elétron no sistema.

Considerando que trabalhos vinculados ao estudo de fenômenos ópticos se interessam por estruturas de bandas mais próximas da realidade e considerando que a utilização do funcional HSE06 resultou em energias de *gap* mais próximas de valores experimentais, optamos por utilizar este funcional para elaboração dos gráficos presentes na Figura 7 e na Figura 8.

Figura 4 – Estruturas de bandas para os Al-x obtidas com os funcionais LDA, PBE e HSE06.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 5 – Estruturas de bandas para os Ga-x obtidas com os funcionais LDA, PBE e HSE06.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 6 – Estruturas de bandas para os In-x obtidas com os funcionais LDA, PBE e HSE06.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Pela análise de simetria da Figura 7, verificamos que para os semicondutores InP, GaAs, InAs e InSb ocorre uma inversão entre o ordenamento da última e da penúltima bandas do fundo da camada de condução quando comparado com os nitretos. Para os nitretos, o ordenamento dessas bandas é dados por Γ_7 e Γ_8 , respectivamente, enquanto que para os materiais citados é dado, respectivamente, por Γ_8 e Γ_7 . Determinar corretamente o ordenamento das bandas de condução tem extrema importância, como pode ser visto no trabalho Silva *et al.*,⁵⁰ na qual utilizamos esse ordenamento para entender corretamente as transições atômicas possíveis no semicondutor GaP e para verificar a presença de um possível estado escuro nesse material.

Pela análise de simetria da Figura 8, verificamos que, no caso dos nitretos, o ordenamento da última, da penúltima e da antepenúltima bandas é dado, respectivamente, por $\Gamma_7^\perp$, Γ_9 e $\Gamma_7^\parallel$. Este ordenamento obtido resulta em valores negativos para o parâmetro eletrônico *crystal-field*. O ordenamento das bandas dos nitretos, possivelmente, está relacionado ao fato de que o parâmetro estrutural u obtido para esses materiais é maior que o valor de u para um material no regime de wurtzita ideal visto na seção 4.1.

No que diz respeito aos fosfetos (AlP, GaP e InP) e ao AlAs, o ordenamento da última, da penúltima e da antepenúltima bandas é dado, respectivamente, por Γ_9 , $\Gamma_7^\parallel$ e $\Gamma_7^\perp$. E, ainda, para os demais semicondutores (GaAs, InAs, AlSb, GaSb e InSb), verificamos que o ordenamento da última, da penúltima e da antepenúltima bandas é dado, respectivamente, por Γ_9 , $\Gamma_7^\perp$ e $\Gamma_7^\parallel$.

Conforme se pode observar, existe uma inversão entre a penúltima e a antepenúltima bandas para os materiais citados no parágrafo anterior. Tal diferença de ordenamento pode ser decorrente de uma maior presença de orbitais do tipo d para os materiais ligantes com o elemento químico Sb e para os materiais GaAs e InAs. Estudos indicam que, na presença do orbital tipo d, existem mais efeitos relacionados ao SOC. De acordo com os dados presentes na Tabela 4, verificamos que o valor do parâmetro eletrônico relacionado ao spin-órbita para esses materiais é maior que o valor do parâmetro eletrônico de *crystal field*.

Figura 7 – Fundo das bandas de condução obtidas com o funcional HSE06 próximo ao ponto Γ para os semicondutores III-V estudados nesse projeto.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 8 – Topo das bandas de valência obtidas com o funcional HSE06 próximo ao ponto Γ para os semicondutores III-V estudados nesse projeto.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 9 – Estruturas de bandas para os nitretos obtidas com o funcional HSE α em comparação com as obtidas com o funcional HSE06.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Com relação à Figura 9, comparamos as estruturas de bandas obtidas para os nitretos utilizando os funcionais HSE06 e HSE α . Conforme mencionado na seção 4.4, o parâmetro α foi alterado de modo a realizarmos um ajuste na energia de *gap* de cada nitreto.

Como dito anteriormente, muitos materiais ainda estão sendo sintetizados e estudados em suas fases metaestáveis.

Com os resultados apresentados neste trabalho, utilizar o funcional HSE06 para o estudo desses semicondutores leva a uma descrição de seus parâmetros eletrônicos e propriedades óticas muito próxima da realidade.

Vemos para o caso dos nitretos que as estruturas de bandas obtidas, tanto utilizando o funcional HSE06 quanto utilizando o funcional HSE α , se assemelham.

Com relação às bandas presentes, tanto da camada de valência quanto da camada de condução, obtivemos o mesmo ordenamento por análise de simetria via grupo duplo.

Ainda, ao longo da primeira zona de Brillouin, vemos que as bandas possuem valores de energias muito próximos e mudanças de concavidade quase nos mesmos pontos k .

Essa semelhança estrutural é muito interessante pois, em princípio, podemos prever boa parte das propriedades físicas desses materiais utilizando o funcional HSE06 e, consequentemente, propor aplicações para os mesmos.

A partir do momento em que a energia de *gap* experimental for medida, poderemos realizar o ajuste por meio do funcional HSE α de modo a obter, de maneira mais detalhada, todas as propriedades eletrônicas, óticas e até massas efetivas dos materiais.

5 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

5.1 Conclusões deste trabalho

Apresentamos nessa seção, algumas propriedades físicas estudadas a partir da Teoria do Funcional da Densidade para os semicondutores AlN, AlP, AlAs, AlSb, GaN, GaP, GaAs, GaSb e InN, InP, InAs, InSb na fase wurtzita. Nossos estudos levaram em consideração três aproximações para o termo de troca-e-correlação.

Para aos parâmetros estruturais, vimos que utilizar o funcional LDA ou o funcional PBE resultaram em valores próximos aos parâmetros experimentais dos nitretos apresentados na Literatura. Comparando os dois funcionais, vimos que os parâmetros obtidos com LDA foram um pouco mais próximos aos parâmetros experimentais do que aqueles obtidos com PBE. O gasto computacional para realização dos cálculos com ambos os funcionais foi praticamente o mesmo.

Com relação as constantes elásticas, vimos que, com o método *energy-strain*, o funcional HSE06 obteve resultados mais próximos dos valores experimentais para os nitretos. Entretanto, observamos um custo computacional mais elevado quando comparado com os cálculos que utilizaram os funcionais LDA e PBE.

Para os parâmetros eletrônicos, vimos que o uso do funcional HSE06 resultou em valores para a energia de *gap* mais próximos dos valores experimentais para os nitretos. Percebemos também que para esses semicondutores o valor do parâmetro de *crystal-field* possui o valor negativo, devido à inversão entre as bandas da camada de valência. Embora o custo computacional seja elevado, sua utilização é recomendada para que possamos descrever melhor estruturas de bandas.

Realizando um ajuste na energia de *gap* por meio do funcional HSE α , obtivemos uma energia de *gap* mais próxima dos parâmetros experimentais, cuja precisão foi maior do que aquela obtida com o funcional HSE06. É importante mencionar que, mesmo com tal ajuste, preservamos a estrutura de banda e tivemos, praticamente, o mesmo custo computacional.

Com exceção do semicondutor InP, a energia de *gap* dos demais semicondutores diminui conforme aumenta o raio atômico dos correspondentes elementos ligantes. Ainda, para os materiais AlP e AlAs constatamos a ocorrência de uma energia de *gap* indireta.

Observamos também que, utilizando o funcional LDA e o funcional PBE, ocorre, no ponto Γ , um cruzamento entre as bandas de condução com as de valência para os materiais GaSb, InP, InAs e InSb, o que não ocorre quando utilizamos o funcional HSE06. Por sua vez, para os materiais GaAs, InP, InAs e InSb, observamos que, próximo ao ponto

Γ , existe uma inversão entre as bandas de mais baixa energia da camada de condução.

Por fim, utilizando a análise de simetria via grupo duplo, verificamos que: no caso dos nitretos (AlN, GaN e InN) o ordenamento da última, da penúltima e da antepenúltima bandas é dado, respectivamente, por $\Gamma_7^\perp$, Γ_9 e $\Gamma_7^\parallel$; no caso dos fosfetos (AlP, GaP e InP) e do AlAs o ordenamento da última, da penúltima e da antepenúltima bandas é dado, respectivamente, por Γ_9 , $\Gamma_7^\parallel$ e $\Gamma_7^\perp$; e no caso dos demais semicondutores o ordenamento da última, da penúltima e da antepenúltima bandas é dado, respectivamente, por Γ_9 , $\Gamma_7^\perp$ e $\Gamma_7^\parallel$.

5.2 Perspectivas futuras

Apesar desses semicondutores serem estudados há muito tempo, a Ciência ainda não obteve uma explicação clara do motivo pelo qual certos materiais se cristalizam na fase wurtzita enquanto que outros se cristalizam na fase *zincblend*.

Relativamente às estruturas cristalinas, vimos que os nitretos tem como fase de mais baixa energia a wurtzita enquanto que os demais semicondutores estudados neste projeto têm como fase de menor energia a *zinc-blend*. Tal fato pode estar relacionado ao parâmetro estrutural u e e , portanto, seria conveniente um estudo mais focado nesse parâmetro estrutural.

Considerando que, ultimamente, novas energias de *gap* para semicondutores em suas fases metaestáveis estão sendo obtidas por meio de experimentos, estudos mais aprofundados de propriedades ópticas poderiam ser realizados com a utilização do funcional HSE α . Sabemos que para explicarmos corretamente propriedades ópticas, necessitamos de estruturas de bandas mais próximas da realidade e vimos neste trabalho que a utilização do funcional citado leva a energias de *gap* em grande acordo com a realidade.

REFERÊNCIAS

- 1 MOURIK, V. *et al.* Signatures of majorana fermions in hybrid superconductor-semiconductor nanowire devices. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 336, n. 6084, p. 1003–1007, 2012.
- 2 CHO, A. Y.; ARTHUR, J. Molecular beam epitaxy. **Progress in Solid State Chemistry**, Elsevier, v. 10, pt. 3, p. 157–191, 1975.
- 3 ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid state physics**. Amsterdam: Brooks/Cole, 1976.
- 4 KITTEL, C.; MCEUEN, P.; MCEUEN, P. **Introduction to solid state physics**. New York: Wiley, 1996.
- 5 CHUANG, P. *et al.* All-electric all-semiconductor spin field-effect transistors. **Nature Nanotechnology**, Nature Publishing Group, v. 10, n. 1, p. 35–39, 2015.
- 6 DAMASCELLI, A.; HUSSAIN, Z.; SHEN, Z.-X. Angle-resolved photoemission studies of the cuprate superconductors. **Reviews of Modern Physics**, APS, v. 75, n. 2, p. 473, 2003.
- 7 VOGL, P.; HJALMARSON, H. P.; DOW, J. D. A semi-empirical tight-binding theory of the electronic structure of semiconductors. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Elsevier, v. 44, n. 5, p. 365–378, 1983.
- 8 CLARK, S. J. *et al.* First principles methods using castep. **Zeitschrift für Kristallographie**, York, v. 220, n. 5–6, p. 567–570, 2005.
- 9 VOON, L. C. L. Y.; WILLATZEN, M. **The kp method: electronic properties of semiconductors**. Amsterdam: Springer Science & Business Media, 2009.
- 10 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964.
- 11 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, APS, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965.
- 12 BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. **Annalen der Physik**, Wiley Online Library, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927.
- 13 MARTIN, R. M. **Electronic structure: basic theory and practical methods**. Cambridge: Cambridge University Press, 2020.
- 14 CAPELLE, K. A bird’s-eye view of density-functional theory. **Brazilian Journal of Physics**, SciELO Brasil, v. 36, p. 1318–1343, 2006.
- 15 BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. **Physical Review B**, APS, v. 50, n. 24, p. 17953, 1994.
- 16 KRESSE, G.; HAFNER, J. Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals. **Physical Review B**, APS, v. 48, n. 17, p. 13115, 1993.

- 17 MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for brillouin-zone integrations. **Physical Review B**, APS, v. 13, n. 12, p. 5188, 1976.
- 18 DIRAC, P. A. Note on exchange phenomena in the thomas atom. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 26, n. 3, p. 376–385, 1930.
- 19 CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. **Physical Review Letters**, APS, v. 45, n. 7, p. 566, 1980.
- 20 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, APS, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996.
- 21 BECKE, A. D. A new mixing of hartree–fock and local density-functional theories. **The Journal of Chemical Physics**, American Institute of Physics, v. 98, n. 2, p. 1372–1377, 1993.
- 22 BASTOS, C. M. *et al.* A comprehensive study of g-factors, elastic, structural and electronic properties of iii-v semiconductors using hybrid-density functional theory. **Journal of Applied Physics**, AIP Publishing LLC, v. 123, n. 6, p. 065702, 2018.
- 23 BASTOS, C. M. *et al.* Ab initio investigation of structural stability and exfoliation energies in transition metal dichalcogenides based on Ti-, V-, and Mo-group elements. **Physical Review Materials**, APS, v. 3, n. 4, p. 044002, 2019.
- 24 HEYD, J.; SCUSERIA, G. E.; ERNZERHOF, M. Hybrid functionals based on a screened coulomb potential. **The Journal of Chemical Physics**, American Institute of Physics, v. 118, n. 18, p. 8207–8215, 2003.
- 25 SCHULZ, H.; THIEMANN, K. Crystal structure refinement of AlN and GaN. **Solid State Communications**, Elsevier, v. 23, n. 11, p. 815–819, 1977.
- 26 DAVYDOV, V. Y. *et al.* Absorption and emission of hexagonal InN. evidence of narrow fundamental band gap. **Physica Status Solidi B**, Wiley Online Library, v. 229, n. 3, p. r1–r3, 2002.
- 27 YANG, R. *et al.* First-principles study on phases of AlP. **Solid State Communications**, Elsevier, v. 267, p. 23–28, 2017. DOI: 10.1016/j.ssc.2017.09.008.
- 28 LI, A. *et al.* Synthesis of AlAs and AlAs–GaAs core–shell nanowires. **Crystal Growth & Design**, ACS Publications, v. 11, n. 9, p. 4053–4058, 2011.
- 29 DE, A.; PRYOR, C. E. Optical dielectric functions of wurtzite iii-v semiconductors. **Physical Review B**, APS, v. 85, n. 12, p. 125201, 2012.
- 30 MALIAKKAL, C. B. *et al.* Growth, structural and optical characterization of wurtzite GaP nanowires. **Nanotechnology**, IOP Publishing, v. 30, n. 25, p. 254002, 2019.
- 31 ŁEPKOWSKI, S.; MAJEWSKI, J.; JURCZAK, G. Nonlinear elasticity in iii-N compounds: Ab initio calculations. **Physical Review B**, APS, v. 72, n. 24, p. 245201, 2005.
- 32 HOLEC, D. *et al.* Trends in the elastic response of binary early transition metal nitrides. **Physical Review B**, APS, v. 85, n. 6, p. 064101, 2012.

-
- 33 MCNEIL, L. E.; GRIMSDITCH, M.; FRENCH, R. H. Vibrational spectroscopy of aluminum nitride. **Journal of the American Ceramic Society**, Wiley Online Library, v. 76, n. 5, p. 1132–1136, 1993.
- 34 POLIAN, A.; GRIMSDITCH, M.; GRZEGORY, I. Elastic constants of gallium nitride. **Journal of Applied Physics**, American Institute of Physics, v. 79, n. 6, p. 3343–3344, 1996.
- 35 SERRANO, J. *et al.* InN thin film lattice dynamics by grazing incidence inelastic x-ray scattering. **Physical Review Letters**, APS, v. 106, n. 20, p. 205501, 2011.
- 36 WANG, S.; YE, H. First-principles study on elastic properties and phase stability of iii–v compounds. **Physica Status Solidi B**, Wiley Online Library, v. 240, n. 1, p. 45–54, 2003.
- 37 DRESSELHAUS, G. Spin-orbit coupling effects in zinc blende structures. **Physical Review**, APS, v. 100, n. 2, p. 580, 1955.
- 38 BETHE, H. Term aufspaltung in kristallen. **Annalen der Physik**, Wiley Online Library, v. 395, n. 2, p. 133–208, 1929.
- 39 REYNOLDS, D. *et al.* Ground and excited state exciton spectra from GaN grown by molecular-beam epitaxy. **Journal of Applied Physics**, American Institute of Physics, v. 80, n. 1, p. 594–596, 1996.
- 40 DE, A.; PRYOR, C. E. Predicted band structures of iii-v semiconductors in the wurtzite phase. **Physical Review B**, APS, v. 81, n. 15, p. 155210, 2010.
- 41 LI, J. *et al.* Band structure and fundamental optical transitions in wurtzite AlN. **Applied Physics Letters**, American Institute of Physics, v. 83, n. 25, p. 5163–5165, 2003.
- 42 YIM, W. *et al.* Epitaxially grown AlN and its optical band gap. **Journal of Applied Physics**, American Institute of Physics, v. 44, n. 1, p. 292–296, 1973.
- 43 WEI, S.-H.; ZUNGER, A. Valence band splittings and band offsets of AlN, GaN, and InN. **Applied Physics Letters**, American Institute of Physics, v. 69, n. 18, p. 2719–2721, 1996.
- 44 TRÄGÅRDH, J. *et al.* Measurements of the band gap of wurtzite InAs 1- x p x nanowires using photocurrent spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, American Institute of Physics, v. 101, n. 12, p. 123701, 2007.
- 45 KUSCH, P. *et al.* Band gap of wurtzite GaAs: a resonant raman study. **Physical Review B**, APS, v. 86, n. 7, p. 075317, 2012.
- 46 ASSALI, S. *et al.* Direct band gap wurtzite gallium phosphide nanowires. **Nano Letters**, ACS Publications, v. 13, n. 4, p. 1559–1563, 2013.
- 47 PERDEW, J. P. *et al.* Understanding band gaps of solids in generalized kohn–sham theory. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, National Acad Sciences, v. 114, n. 11, p. 2801–2806, 2017.

- 48 PERDEW, J. P.; LEVY, M. Physical content of the exact kohn-sham orbital energies: band gaps and derivative discontinuities. **Physical Review Letters**, APS, v. 51, n. 20, p. 1884, 1983.
- 49 DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; JORIO, A. **Group theory**: application to the physics of condensed matter. Amsterdam: Springer Science & Business Media, 2007.
- 50 SILVA, B. C. da *et al.* Optical absorption exhibits pseudo-direct band gap of wurtzite gallium phosphide. **Scientific Reports**, Nature Publishing Group, v. 10, n. 1, p. 1–7, 2020.
- 51 PERDEW, J. P.; ERNZERHOF, M.; BURKE, K. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. **The Journal of Chemical Physics**, American Institute of Physics, v. 105, n. 22, p. 9982–9985, 1996.

APÊNDICES

APÊNDICE A – TEOREMAS DE HOHENBERG-KOHN

A.1 Teorema 1

Para provar este teorema vamos supor que existam dois potenciais externos V e V' , distintos por mais do que uma constante, resultando na mesma densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ para o estado fundamental.

O Hamiltoniano para um sistema na presença de um potencial externo V_{ext} é dado por:

$$H = T + U + V_{ext} \quad (\text{A.1})$$

onde seus dois primeiros termos representam, respectivamente, a energia cinética do sistema e a interação elétron-elétron. Utilizando a equação de *Schrödinger* para o estado fundamental, temos que:

$$(T + U + V) |\psi_0\rangle = E |\psi_0\rangle \quad (\text{A.2})$$

$$(T + U + V') |\psi'_0\rangle = E' |\psi'_0\rangle \quad (\text{A.3})$$

Como os potenciais levam ao mesmo estado fundamental, temos que:

$$|\psi_0\rangle = |\psi'_0\rangle \quad (\text{A.4})$$

e subtraindo as equações temos:

$$(V - V') |\psi_0\rangle = (E - E') |\psi_0\rangle \quad (\text{A.5})$$

Observando a equação A.5, vemos uma contradição, já que os potenciais externos V e V' são diferentes por uma constante. Consequentemente, temos que:

$$|\psi_0\rangle \neq |\psi'_0\rangle \quad (\text{A.6})$$

Podemos concluir que dois potenciais distintos resultam em diferentes funções de onda para o estado fundamental.

Considerando a equação A.6 e utilizando o princípio variacional de Rayleigh-Ritz, temos que:

$$E_0 = \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle < \langle \psi'_0 | H | \psi'_0 \rangle \quad (\text{A.7})$$

$$E_0 < \langle \psi'_0 | T + U + V | \psi'_0 \rangle \quad (\text{A.8})$$

Em seguida, somando e subtraindo o termo V' , temos:

$$E_0 < \langle \psi'_0 | T + U + V + V' - V' | \psi'_0 \rangle \quad (\text{A.9})$$

$$E_0 < \langle \psi'_0 | T + U + V' | \psi'_0 \rangle + \langle \psi'_0 | V - V' | \psi'_0 \rangle \quad (\text{A.10})$$

$$E_0 < E'_0 + \langle \psi'_0 | V - V' | \psi'_0 \rangle \quad (\text{A.11})$$

Definindo a densidade eletrônica e o potencial como:

$$\rho(\mathbf{r}) = \langle \psi | \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \psi \rangle \quad (\text{A.12})$$

$$V = \sum_{i=1}^N \nu(\mathbf{r}_i) \quad (\text{A.13})$$

Então:

$$\langle \psi | V | \psi \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \psi | \nu(\mathbf{r}_i) | \psi \rangle \quad (\text{A.14})$$

$$\langle \psi | V | \psi \rangle = \int d\mathbf{r} \nu(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) \quad (\text{A.15})$$

Utilizando a expressão A.11, temos:

$$E_0 < E'_0 + \int d\mathbf{r} [\nu(\mathbf{r}_i) - \nu'(\mathbf{r}_i)] \rho(\mathbf{r}) \quad (\text{A.16})$$

Repetindo o mesmo procedimento descrito acima para E'_0 , temos:

$$E'_0 < E_0 + \int d\mathbf{r} [\nu'(\mathbf{r}_i) - \nu(\mathbf{r}_i)] \rho(\mathbf{r}) \quad (\text{A.17})$$

Considerando a mesma densidade eletrônica e somando as equações A.16 e A.17, encontramos a seguinte relação:

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0 \quad (\text{A.18})$$

Partindo da hipótese de considerar a mesma densidade eletrônica para dois potenciais externos diferentes, encontramos uma inconsistência. Potenciais diferentes geram funções de ondas distintas, que, por sua vez, resultam em densidades eletrônicas diferentes.

A.2 Teorema 2

Seja a função de onda do estado fundamental dada por $|\psi_0\rangle$, cuja densidade eletrônica é dada por $\rho_0(\mathbf{r})$. Seja, também, outro estado com função de onda dada por $|\psi\rangle$ e densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$.

O funcional para a energia total do sistema é dado por:

$$E[\rho] = \langle \psi | T + U + V | \psi \rangle \quad (\text{A.19})$$

Pelo princípio variacional, temos que:

$$E_0(\psi_0) < E(\psi) \quad (\text{A.20})$$

$$\langle \psi_0 | T + U + V | \psi_0 \rangle < \langle \psi | T + U + V | \psi \rangle \quad (\text{A.21})$$

$$\langle \psi_0 | T + U | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | V | \psi_0 \rangle < \langle \psi | T + U | \psi \rangle + \langle \psi | V | \psi \rangle \quad (\text{A.22})$$

E portanto:

$$E_0[\rho_0] < E[\rho] \quad (\text{A.23})$$

Para o caso na qual $\rho_0 \neq \rho$, vimos no teorema anterior que densidades diferentes resultam em funções de onda diferentes $\psi_0 \neq \psi$. Assim, a energia será mínima para a densidade eletrônica exata do estado fundamental.

APÊNDICE B – FUNCIONAL HÍBRIDO HSE

Heyd, Scuzeria e Ernzerhof propuseram um novo tipo de funcional híbrido no qual apenas os termos de interação de curto alcance (SR) para Hartree-Fock e da DFT iriam contribuir. Considerando o funcional híbrido PBE0, baseado no termo de troca-e-correlação proposto por Perdew, Burke e Ernzerhof,²⁰ tem-se que a energia de troca-e-correlação é dada por:

$$E_{xc}^{PBE0} = \alpha E_x^{HF} + (1 - \alpha) E_x^{PBE} + E_c^{PBE} \quad (\text{B.1})$$

onde $\alpha = 0.25$ é o *mixing coefficient* que, por sua vez, é determinado através da teoria de perturbação.⁵¹

Dividindo os termos, de acordo com as interações de curto alcance (SR) e de longo alcance (LR), temos:

$$E_{xc}^{PBE0} = \alpha E_x^{HF,SR}(\omega) + \alpha E_x^{HF,LR}(\omega) + (1 - \alpha) E_x^{PBE,SR}(\omega) + E_x^{PBE,LR}(\omega) - \alpha E_x^{PBE,LR}(\omega) + E_c^{PBE} \quad (\text{B.2})$$

Em seus estudos, Heyd, Scuzeria e Ernzerhof perceberam que os termos referentes ao LR ($\alpha E_x^{HF,LR}$ e $\alpha E_x^{PBE,LR}$) possuíam uma contribuição muito pequena e tendiam a se cancelar. Eles propuseram então que esses termos poderiam ser negligenciados e que a aproximação seria compensada pelos demais termos.

E assim, a nova energia de troca-e-correlação nessa aproximação seria dada por:

$$E_{xc}^{HSE} = \alpha E_x^{HF,SR}(\omega) + (1 - \alpha) E_x^{PBE,SR}(\omega) + E_x^{PBE,LR}(\omega) + E_c^{PBE} \quad (\text{B.3})$$

APÊNDICE C – PARÂMETROS ESTRUTURAIS OBTIDOS COM UM FUNCIONAL DO TIPO HSE

Neste apêndice apresentamos os valores dos parâmetros estruturais dos semicondutores III-V na fase wurtzita, estudados neste projeto, obtidos com um funcional de tipo HSE.

Tabela 6 – Comparação dos parâmetros estruturais obtidos utilizando o funcional HSE06 com aqueles presentes na Literatura. Os parâmetros apresentados referem-se a materiais na fase wurtzita.

	Este Trabalho				Literatura			
	a (Å)	c (Å)	c/a	u	a (Å)	c (Å)	c/a	u
AlN	3.105	4.969	1.600	0.390	3.110 ¹	4.980 ¹	1.601 ¹	0.382 ¹
AlP	3.863	6.338	1.641	0.371	3.883 ³	6.374 ³	1.641 ³	0.371 ³
AlAs	4.006	6.581	1.643	0.371	3.9 ⁴	6.5 ⁴	1.666 ⁴	0.360 ⁴
AlSb	4.339	7.140	1.646	0.369	4.338 ⁵	7.085 ⁵	1.633 ⁵	0.375 ⁵
GaN	3.201	5.199	1.624	0.379	3.190 ¹	5.189 ¹	1.626 ¹	0.377 ¹
GaP	3.853	6.345	1.647	0.369	3.84 ⁶	6.31 ⁶	1.643 ⁶	0.370 ⁶
GaAs	3.996	6.580	1.647	0.369	3.997 ⁵	6.528 ⁵	1.633 ⁵	0.375 ⁵
GaSb	4.301	7.082	1.647	0.369	4.310 ⁵	7.039 ⁵	1.633 ⁵	0.375 ⁵
InN	3.574	5.743	1.607	0.387	3.5365 ²	5.7039 ²	1.641 ²	0.371 ²
InP	4.182	6.854	1.639	0.372	4.151 ⁵	6.778 ⁵	1.632 ⁵	0.375 ⁵
InAs	4.312	7.075	1.641	0.371	4.285 ⁵	6.997 ⁵	1.632 ⁵	0.375 ⁵
InSb	4.598	7.558	1.644	0.370	4.582 ⁵	7.482 ⁵	1.632 ⁵	0.375 ⁵
	¹ Ref. ²⁵	² Ref. ²⁶	³ Ref. ²⁷		⁴ Ref. ²⁸	⁵ Ref. ²⁹	⁶ Ref. ³⁰	

Fonte: Elaborada pelo autor.

Comparando com os parâmetros presentes na Tabelas 1 e 2 vemos que os valores não diferem muito, ou seja, não há uma mudança estrutural do material. Os desvios apurados para os parâmetros a e c foram, respectivamente, de: 0.16% e 0.22% para o AlN; 0.34% e 0.19% para o GaN e 1.07% e 0.68% para o InN.

Entretanto, vale destacar que o custo computacional de processamento aumenta razoavelmente com a utilização de um funcional híbrido.