

Universidade de São Paulo  
Instituto de Física

# Estudo teórico das ligas quaternárias semicondutoras $Al_xGa_yIn_{1-x-y}X$ ( $X=As, P$ ou $N$ ) e do sistema semicondutor magnético $(Ga,Mn)N$

Marcelo Marques

Orientadora: Profa. Dra. Luísa Maria Ribeiro Scolfaro

---

Tese apresentada ao  
Instituto de Física da Universidade  
de São Paulo para a obtenção do  
título de Doutor em Ciências.

---

**Banca Examinadora:**

- Profa. Dra. Luísa Maria Ribeiro Scolfaro (Instituto de Física da USP)
- Profa. Dra. Marília Junqueira Caldas (Instituto de Física da USP)
- Prof. Dr. Eduardo Abramof (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais)
- Prof. Dr. Ivan Costa da Cunha Lima (Universidade do Estado do Rio de Janeiro)
- Prof. Dr. Pedro Paulo de Mello Venezuela (Universidade Federal Fluminense)



São Paulo  
-2005-

SBI-IFUSP



305M810T4314

Prof. Armando Corbani Ferraz  
Presidente da Comissão de Pós Graduação

1450015

537.622

M357e

D  
ex. 1

### FICHA CATALOGRÁFICA

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

Marques, Marcelo

Estudo Teórico das Ligas Quaternárias Semicondutoras  
 $Al_xGa_yIn_{1-x-y}X$  ( $X=As, P$  ou  $N$ ) e do Sistema  
Semicondutor Magnético ( $Ga, Mn$ ) $N$ .  
São Paulo - 2005.

Tese (Doutoramento) - Universidade de São Paulo  
Orientador: Profa. Dra. Luísa Maria Ribeiro Scolfaro

Instituto de Física - Departamento de Física dos  
Materiais e Mecânica

Área de Concentração: Física

Unitermos:

1. Propriedades dos Sólidos;
2. Fenômenos Magnéticos;
3. Semicondutores;
4. Ligas Quaternárias.

USP/IF/SBI-039/2005

*“Não existe um problema que não ofereça uma dádiva. Você procura os problemas porque precisa das dádivas por eles oferecida”.*

Richard Bach.

*“O homem acredita mais facilmente no que gostaria que fosse verdade. Assim ele rejeita coisas difíceis na impaciência de pesquisar; coisas sensatas, porque diminuem a esperança; as coisas mais profundas da natureza, por superstição; a luz da experiência, por arrogância e orgulho; coisas que não são comumente aceitas por deferência a opinião do vulgo. Em suma, inúmeras são as maneiras, e as vezes imperceptíveis, pelas quais os afetos colorem e contaminam o entendimento.”*

Francis Bacon.



# Agradecimentos

Os meus mais sinceros agradecimentos

à Profa Dra. Luísa M. R. Scolfaro pela orientação correta durante todo o período, pela oportunidade de trabalhar no LNMS, e pela ótima convivência;

ao Prof. José Roberto Leite pelas conversas, discussões e sugestões de grande importância para este trabalho (*in memorium*);

à Profa. Dra. Lara Kuhl Teles pela introdução aos métodos estatísticos, ao programa *VASP*, pelas infinitas discussões mais do que proveitosas e pela amizade;

ao Prof. Luiz Guimarães Ferreira pelo total apoio no uso do método Monte Carlo, pelas discussões que sempre foram um enorme aprendizado pra mim, principalmente pelo período de seis meses no segundo semestre de 2004 (semestre sabático do Prof. Guimarães no IFUSP);

aos Professores Friedhelm Bechstedt e Jurgen Furthmüller, pela ótima estadia que tive na Universidade de Jena, em Jena, na Alemanha, com a introdução aos cálculos dos sistemas semicondutores magnéticos, e pela ótima colaboração durante todo este período;

ao grupo do LNMS, chefiado pelo Prof. José Roberto Leite na época, pela oportunidade de participar, com uma apresentação oral, da *V ICNS-5th International Conference on Nitride Semiconductors*, realizada entre 25 e 30 de Maio de 2003, em Nara, Japão;

ao Luís Eugênio, pela ajuda no período que estive em Jena, e pela amizade;

aos meus amigos de sala Maurício, Adriano, Rolando, Joelson, Niko e a Angela, que me "aguentaram" e me apoiaram em todo este período de doutorado;

à Sara pela ajuda essencial com o  $\text{Latex}$  e pela amizade;

aos meus amigos do grupo do LNMS Guilherme, Mauro, Ademir, Odille, Raphael, David, Sandro e Celso pelo apoio e pela ótima convivência;

aos meus amigos desde a graduação Marcelo e Alex, pelo incentivo constante e pela longa amizade;

à Mônica pela ajuda constante e sempre imediata, e ao Geraldo na manutenção dos computadores;

à minha mãe e aos meus irmãos Fábio e Bruno, pela força e incentivo, e por um sonho realizado;

a todos meus amigos do Departamento de Materiais e Mecânica que sempre me incentivaram;

à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela bolsa de estudos e pelo financiamento da minha viagem à Alemanha.

# Índice

<b>Resumo</b>	<b>i</b>
<b>Abstract</b>	<b>iii</b>
<b>1 Introdução Geral</b>	<b>1</b>
<b>2 Teoria e Métodos de Cálculo</b>	<b>9</b>
2.1 Introdução . . . . .	9
2.2 Teoria do Funcional da Densidade . . . . .	9
2.3 Forças e relaxação das posições . . . . .	12
2.4 Resolvendo as equações de Kohn-Sham num cristal . . . . .	13
2.4.1 Método do Pseudopotencial Ultra-Suave . . . . .	14
2.4.2 Método <i>PAW</i> ( <i>Projector Augmented-Wave</i> ) . . . . .	21
2.5 Métodos estatísticos desenvolvidos para o estudo das ligas quaternárias .	24
2.5.1 Abordagem do Método Monte Carlo para tratamento de ligas quaternárias . . . . .	24
2.5.2 Método da Aproximação Quase-Química Generalizada ( <i>GQCA</i> ) estendido a ligas quaternárias . . . . .	31
<b>3 Estudo das ligas quaternárias do tipo <math>Al_xGa_yIn_{1-x-y}X</math> (<math>X=As, P</math> ou <math>N</math>)</b>	<b>35</b>
3.1 Introdução . . . . .	35
3.2 Cálculos de Primeiros Princípios . . . . .	43
3.3 Propriedades estruturais . . . . .	44
3.4 Propriedades termodinâmicas . . . . .	51
3.5 Propriedades eletrônicas . . . . .	59
3.6 Mecanismo de emissão de luz na liga $AlGaInN$ e sua relação com aspectos termodinâmicos . . . . .	67
<b>4 Estudo dos semicondutores magnéticos diluídos: <math>MnN</math> e a Liga digital <math>(Ga,Mn)N</math></b>	<b>75</b>
4.1 Introdução . . . . .	75
4.2 Cálculos de Primeiros Princípios . . . . .	78

4.3	Estudo do MnN nas estruturas zinblende e wurtzita: efeitos da tensão hidrostática . . . . .	79
4.4	Estudo do MnN-w crescido sobre GaN formando heteroestruturas do tipo MnN/GaN . . . . .	86
4.5	Estudo de uma camada magnética de $Mn_xGa_{1-x}N$ em GaN-w . . . . .	93
<b>5</b>	<b>Conclusões</b>	<b>103</b>
	<b>Apêndice A - Determinação dos termos do Hamiltoniano PAW</b>	<b>107</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>109</b>
	<b>Lista de Figuras</b>	<b>117</b>
	<b>Lista de Tabelas</b>	<b>123</b>
	<b>Lista de Artigos Publicados</b>	<b>127</b>
	<b>Anexos dos Artigos Publicados</b>	<b>129</b>



# Resumo

Este trabalho pode ser dividido em duas partes. Na primeira, estudamos a série de ligas quaternárias  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}$ ,  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{P}$ , e  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ . Estes sistemas são muito importantes do ponto de vista tecnológico, principalmente na optoeletrônica. O estudo é feito através de cálculos de estrutura eletrônica baseados na teoria do funcional da densidade (TFD) (com o uso de pseudopotenciais ultrasuaves) combinados com métodos estatísticos, como o Monte Carlo e o método da Abordagem Quase-Química Generalizada. Estes últimos, foram desenvolvidos neste trabalho para descrição adequada de sistemas complexos como estas ligas semicondutoras. Obtemos suas propriedades eletrônicas, estruturais e termodinâmicas em função da composição dos átomos da liga e da temperatura de crescimento do sistema. Por último neste estudo, propomos um modelo que descreve o mecanismo de emissão de luz na liga quaternária de nitreto AlGaInN, sendo este assunto ainda bastante controverso na literatura. O modelo é baseado na formação de aglomerados de InN e GaInN, e explica as diferentes emissões no ultravioleta e no verde observados na liga AlGaInN. Na segunda parte, estudamos o sistema semicondutor magnético diluído (Ga,Mn)N que é muito promissor para futuras aplicações na nova tecnologia da *spintrônica*. Para isto, utilizamos também a TFD, mas dependente de *spin* e com o uso do método *Projector Augmented Wave-PAW*. Inicialmente, estudamos o MnN nas estruturas dos nitretos, que são a zinblende (zb) e a wurtzita (w). Obtemos um estado fundamental antiferromagnético (AFM) para o MnN-zb e ferromagnético (FM) para o MnN-w. No entanto, verificamos que o estado fundamental é muito suscetível à aplicação de uma tensão hidrostática, que nos levou a sugerir um modelo em que o magnetismo observado na liga GaMnN pode estar relacionado com inclusões de MnN tensionadas, com estado fundamental AFM, ou inclusões relaxadas, com estado fundamental FM. Em seguida, estudamos super-redes do tipo GaN-w/MnN-w formadas a partir de duas até seis camadas de MnN. Obtivemos um estado fundamental FM, o que é muito interessante para aplicações em *spintrônica*. Por último, estudamos o caso de apenas uma camada de  $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , imersa em GaN. Este sistema tem estado fundamental AFM e metálico para 100 % de Mn, o qual, entretanto, muda para FM e meio-metálico à medida que a concentração de Ga aumenta. Iniciamos o estudo desta liga bidimensional, propondo um Hamiltoniano modelo de Ising para descrever as interações neste sistema.



# Abstract

This work can be divided in two parts. In the first part, we studied the series of  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}$ ,  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{P}$ , and  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$  quaternary alloys. These systems are very important in a technological point of view, mainly for optoelectronic applications. We performed band structure calculations based on Density Functional Theory (DFT)(employing ultrasoft pseudopotentials) combined with statistical methods, as the Monte Carlo and the Generalized Quasi-Chemical Approach. These two latter methods were developed in this work, in order to have a suitable description of quaternary alloys, which are very complex systems. We obtained their structural, thermodynamic, and electronic properties as a function of the atomic composition in the alloy and the growth temperature of the system. At the end of this first part, we propose a model to describe the emission mechanism in the AlGaInN quaternary alloys. This subject is still a matter of controversy in the literature. Our model is based on the formation of InN and GaInN clusters, and it explains the different light emissions in the ultraviolet and green regions of the spectrum, observed in the AlGaInN samples. In the second part of the work, we studied the diluted magnetic semiconductor system (Ga,Mn)N, which is one of the main candidates for the future applications in the spintronic new technology. For this study, we used spin DFT, solving the Kohn-Sham equations with the Projector Augmented Wave (PAW) method. Firstly, we studied the MnN in the nitrides (AlN, GaN, and InN) structures, which are the zincblende (zb) and the wurtzite (w). We obtained an antiferromagnetic (AFM) ground state for the zb-MnN, and a ferromagnetic (FM) ground state for the w-MnN. However, we verified that the ground state is very sensitive to the application of a hydrostatic strain. These results, led us to suggest that maybe the magnetism observed in the GaMnN alloys can be related with relaxed inclusions of MnN (with a FM ground state) or strained inclusions of MnN (with an AFM ground state). After this, we studied w-GaN/w-MnN superlattices, with the MnN layer formed by 2, 4, and 6 monolayers of w-MnN. We obtained a FM ground state for this system, which is very interesting for spintronic applications. Finally, we studied the case of only one monolayer of  $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  in w-GaN. This system presents an AFM ground state for 100 % of Mn, but changes to a FM half-metallic state as the Ga composition increases. In this work we started the study of the  $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}$  "bidimensional alloy" system, proposing an Ising model Hamiltonian to describe the interactions among the Mn atoms in the system.



# Capítulo 1

## Introdução Geral

As heteroestruturas são a base dos dispositivos semicondutores mais avançados desenvolvidos e produzidos atualmente. A eficiência destes sistemas exige materiais com uma alta qualidade cristalina, com conseqüente baixa densidade de defeitos, e que possuam uma estrutura eletrônica otimizada. Estas condições são as vezes muito difíceis de serem obtidas usando compostos binários e ternários. As ligas quaternárias semicondutoras do tipo  $A_xB_yC_{1-x-y}D$  são materiais muito interessantes, pois com a liberdade dada por duas variáveis de composição conseguem combinar a otimização estrutural com uma certa flexibilidade nos valores de *gap* de energia. Com o uso de materiais adequados é possível evitar o descasamento de constante de rede no crescimento das heteroestruturas, ao mesmo tempo que se tem um *gap* de energia ajustável para barreiras e regiões ativas. Uma heteroestrutura formada por materiais com constantes de rede diferentes apresenta um tensionamento na interface entre camadas distintas. Este efeito limita a espessura das camadas tensionadas, já que esta energia potencial elástica acumulada tem um valor crítico a partir do qual é liberada levando à degradação do material. Como conseqüência, teremos uma heteroestrutura com baixa qualidade cristalina, o que resultará em dispositivos com uma baixa eficiência. Podemos então dizer que, o uso ligas quaternárias é uma abordagem muito eficiente para se melhorar a qualidade de heteroestruturas semicondutoras. Neste sentido, sistemas com mesma constante de rede como o AlGaInAs/InP e AlGaInP/GaAs têm sido intensamente estudados do ponto de vista experimental, e mais recentemente a liga quaternária de nitreto AlGaInN que pode ter a mesma constante de rede do GaN, bem como sistemas do tipo AlGaInN/AlGaInN têm despertado um enorme interesse. Nosso objetivo é estudar estas três ligas quaternárias, dando uma ênfase maior a liga AlGaInN, já que é a que possui um maior interesse atual e também porque apresenta fenômenos ainda não totalmente entendidos.

O sistema AlGaInAs/InP é muito importante para aplicações em dispositivos relevantes para comunicação via efeito óptico como em emissores, guias de onda, *lasers* e detectores de infravermelho [1,2]. Isto acontece pois o intervalo do valor do *gap* de energia deste sistema coincide com a região de perda e dispersão mínima (0,8-1,3 eV) para fibras ópticas. A condição para que esta liga tenha a mesma constante de rede que o InP é dada

por  $(\text{Ga}_{0,47}\text{In}_{0,53}\text{As})_z(\text{Al}_{0,48}\text{In}_{0,52}\text{As})_{1-z}$ , com  $z$  variando de 0 a 1, fornecendo uma variação de *gap* de energia direto de 0,74 a 1,45 eV. Outro aspecto é o fato de que esta liga é extremamente estável, podendo ser facilmente crescida por Epitaxia por Feixe Molecular (*Molecular Beam Epitaxy-MBE*), com controle sobre todo o intervalo de composições e conseqüente produção de materiais com alta qualidade. Experiências como espalhamento Raman por fônons ópticos longitudinais [3] não mostram evidências de fases diferentes da solução sólida (distribuição homogênea dos átomos) nesta liga. Outro ponto importante é que a liga AlGaInAs é uma excelente alternativa para o material padrão usado para aplicações no infravermelho, que é a liga InGaAsP, já que possui um intervalo de *gap* de energia semelhante. Este sistema apresenta dois problemas principais: (i) a descontinuidade na banda de condução é muito menor que a descontinuidade na banda de valência, evitando uma forte localização dos elétrons no material de menor *gap* de energia e (ii) a razão As/P é difícil de se controlar durante o processo de crescimento. Estes problemas podem ser superados com o uso da liga AlGaInAs que é muito mais fácil de crescer do que a liga InGaAsP já que possui só um elemento do grupo V.

No entanto, um comprimento de emissão mais curto é necessário para sistemas ópticos que processam uma maior densidade de informação. Apesar do fato de os compostos binários AlP e GaP apresentarem um *gap* de energia indireto, as ligas ternárias e quaternárias de fósforo podem fornecer um *gap* de energia direto maior que os arsenetos. Particularmente, a liga quaternária  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{P}$  tem a mesma constante de rede do GaAs, e com exceção dos nitretos, apresenta o maior *gap* de energia entre os semicondutores III-V, com o comprimento de emissão podendo variar do vermelho ao verde pela mudança da composição de Al. Para os diodos *lasers*, a liga AlGaInP forma a barreira, com a região ativa sendo formada pela liga ternária GaInP ou até mesmo a própria liga quaternária com uma composição menor de Al que a barreira. O principal interesse comercial de dispositivos baseados nestes sistemas é a evolução contínua da tecnologia dos discos compactos *CD* (inicialmente baseada no sistema AlGaAs/GaAs, que emite a 780 nm) para a tecnologia do *DVD* (Disco Vídeo Digital). A geração atual dos *DVDs* usa um *laser* de AlGaInP que emite no vermelho. No entanto, para se atingir comprimentos de onda mais curtos com este material seria preciso aumentar a quantidade de Al na liga. O problema é que, por razões inerentes ao processo de crescimento, isto induz o aparecimento de defeitos, comprometendo a qualidade da amostra. Além disso, como o AlP possui *gap* de energia indireto, ocorrerá também uma transição para *gap* de energia indireto na liga. Estes dois fatores implicam numa eficiência de emissão muito baixa, limitando a frequência de emissão de luz pela liga AlGaInP. Outro ponto importante a respeito da liga AlGaInP, é que da mesma forma que a liga AlGaInAs, ela é muito estável termodinamicamente. Em todo o intervalo de composições em que a constante de rede da liga quaternária AlGaInP é igual a constante do GaAs, a liga é obtida com boa qualidade estrutural e com uma alta uniformidade de composição. No entanto, existem efeitos de superfície durante o processo de crescimento desta liga que levam à ocorrência de outras

fases diferentes de uma solução sólida. Estas fases apresentam ordem estrutural, sendo chamadas de fases ordenadas [4], e contribuem de maneira negativa para a eficiência dos dispositivos. No entanto, sob certas condições de crescimento e de formação do sistema elas podem ser evitadas [5, 6].

Nos últimos anos, um grande progresso foi obtido na pesquisa do GaN e dos semicondutores relacionados, os chamados nitretos, que apresentam um *gap* de energia maior que dos arsenetos e fosfetos. Como resultado, diodos emissores de luz (*LEDs*) no verde-azul e diodos *lasers* na região do ultravioleta (UV) já estão sendo comercializados [7]. Mais recentemente, a liga quaternária AlGaInN tem atraído muita atenção devido ao fato de que heteroestruturas sem descasamento de constante de rede podem ser obtidas, com um possível *gap* de energia na região do UV com curtíssimos comprimentos de onda. Além disso, a incorporação de In na liga ternária AlGaN, formando a liga quaternária AlGaInN, melhora a eficiência da emissão UV na liga [8], até mesmo quando a quantidade de Al aumenta. No entanto, até o momento não é possível crescer um material de boa qualidade em todo o intervalo de composições da liga AlGaInN, e a maioria dos estudos apresenta amostras com menos de 4 % de In. Mas, apesar destes problemas, um grande número de trabalhos experimentais vem sendo desenvolvidos. Dentre as aplicações de sucesso já envolvendo esta liga quaternária estão os diodos *lasers* que emitem na região UV do espectro eletromagnético, que são formados por um sistema AlGaInN/GaInN [9], *LEDs* e diodos *lasers* formados por um sistema AlGaInN/AlGaInN [10,11], estes últimos emitindo em comprimentos de onda ainda mais curtos. Estes dispositivos ópticos podem emitir radiação eletromagnética num comprimento de onda mais curto que 400 nm, o que permite um grande aumento na capacidade de gravação óptica de informação. No entanto, questões a respeito deste complexo sistema estão ainda em aberto. Por exemplo, o mecanismo responsável pela emissão da liga na região do UV é, em diversos trabalhos, relacionado com a presença de aglomerados ricos em átomos de In ou fases compostas basicamente por GaInN, e não sendo devido à emissão de banda a banda da própria liga quaternária [12,13]. Além disso, existe evidência de uma emissão em 2,4 eV conjuntamente com a emissão no UV [14] e também resultados que mostram evidências de inhomogeneidade na distribuição dos átomos [12]. No entanto, como o processo de separação de In ocorre no volume (*bulk*) da liga de AlGaInN, em quais componentes esta liga se separa, e qual é a relação entre as fases ricas em In são aspectos ainda em discussão e que o presente trabalho teórico tem o objetivo de descrever.

Apesar do grande número de trabalhos experimentais nestas ligas quaternárias semicondutoras, existem poucos trabalhos teóricos nestes sistemas [15–18], que essencialmente fazem uso de modelos bem simplificados, porque tratamentos mais rigorosos, como métodos de primeiros princípios e métodos para descrever a termodinâmica como o Monte Carlo, são muito difíceis de serem aplicados no caso de uma liga quaternária. O grupo do Laboratório de Novos Materiais Semicondutores (LNMS) adquiriu nos últimos anos grande conhecimento no estudo teórico de defeitos, impurezas, propriedades do volume

(*bulk*) em semicondutores e óxidos [19–22], mas especialmente em ligas ternárias de nitreto como AlGaN, GaInN, AlInN, etc. [23–28]. No presente trabalho, estendemos este estudo à ligas quaternárias. Desenvolvemos métodos estatísticos rigorosos como o Método Quase-Químico Generalizado e o Método Monte Carlo, que combinados com cálculos autoconsistentes de estrutura eletrônica para a energia total dos sistemas (explicitamente o método de pseudopotenciais ultra suaves [29] pelo uso do código *VASP-“Vienna Ab – Initio Simulation Package”* [30,31]), resulta em um tratamento teórico adequado e acurado destas ligas quaternárias. Em seguida, nós aplicamos esta rigorosa abordagem para o estudo da série de ligas quaternárias  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}$ ,  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{P}$ , e  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$  na estrutura zinblende (rede cúbica de face centrada), descrevendo as suas propriedades estruturais, termodinâmicas e eletrônicas. Destacamos aqui, que a estrutura zinblende é a estrutura natural dos fosfetos e arsenetos em seus sistemas binários (GaAs, InP, etc), ternários (GaInAs, AlGaP, etc) e na própria liga quaternária (AlGaInAs e AlGaInP), mas é uma estrutura metaestável no caso dos nitretos, os quais apresentam a estrutura wurtzita como tendo a energia mais baixa. No entanto, realizamos nossos cálculos na estrutura zinblende pelas seguintes razões: (i) o grupo do LNMS tem tradição no estudo de nitretos na fase cúbica, com uma colaboração já de alguns anos com a Universidade de Paderborn, na Alemanha, onde os nitretos na fase cúbica são crescidos; e (ii) o tratamento rigoroso que empregamos aqui na descrição das ligas quaternárias, seria extremamente custoso (inviável de ser realizado), assumindo a estrutura wurtzita, a qual possui três parâmetros a serem minimizados, além de ter uma simetria mais baixa do que a da estrutura cúbica. No entanto, ressaltamos que as duas estruturas são bem próximas, e comparações entre nossos cálculos e resultados da literatura para a fase wurtzita podem ser considerados uma boa aproximação, ainda mais se considerarmos a completa inexistência, até o momento, de estudos mais rigorosos neste sentido. Além da descrição individual de cada liga, realizamos um estudo comparativo entre os três sistemas, mostrando o papel fundamental que o anion (As, P ou N) desempenha nas propriedades físicas das ligas. Destacamos a descrição completa do processo de separação de fase que obtivemos para a liga AlGaInN, o que nos permite sugerir um modelo para explicar os mecanismos de emissão, tanto no ultravioleta quanto no verde, para esta liga quaternária.

Além das ligas quaternárias semicondutoras, outra classe de materiais que estudamos foi a dos chamados Semicondutores Magnéticos Diluídos (SMD), que são obtidos pela incorporação de metais de transição em semicondutores usuais como o GaAs, InAs, GaN, etc. Estes sistemas são os mais promissores candidatos para o desenvolvimento da nova tecnologia da *spintrônica*, que se baseia no transporte da informação do *spin* dos portadores e que com certeza iria revolucionar a indústria de semicondutores. Os SMD apresentam propriedades físicas não usuais, sendo classificados como meio-metais [32], ou seja, comportam-se como metais para um estado de *spin* e como semicondutores para o outro estado de *spin* ortogonal ao primeiro. Esta propriedade é extremamente importante



para aplicações em *spintrônica* como mostrou Shmidt e colaboradores [33], que propõem uma teoria à qual estabelece que devido às diferentes propriedades entre um metal e um semicondutor, uma eficiente injeção de *spin* no regime de transporte difuso é muito difícil a não ser que o material esteja próximo de 100 % de polarização, ou em outras palavras, seja um meio-metal. Logo, esta fantástica propriedade pode permitir a habilidade de explorar o transporte da informação do estado de *spin* em semicondutores, o que pode levar a novos dispositivos lógicos com melhores funcionalidade e velocidade, e também com reduzido consumo de energia, se comparados aos dispositivos da microeletrônica convencional. Atualmente, na eletrônica convencional, o grau de liberdade quântico de *spin* é utilizado para gravação de informação em materiais magnéticos, enquanto que separadamente, todo o processo de transporte de informação é baseado na carga dos portadores. O campo emergente da *spintrônica* possibilitará o desenvolvimento de dispositivos que integrem ao mesmo tempo as capacidades de armazenamento e processamento de informação [34–37]. Estes dispositivos teriam as potenciais vantagens da não volatilidade de informação, do aumento da velocidade de processamento de dados, da diminuição da potência elétrica consumida, e do aumento da densidade de integração, quando comparados com os dispositivos semicondutores convencionais [36]. Exemplos claros de futuras aplicações potenciais da *spintrônica* seriam a memória de acesso aleatório magnética, já que a manipulação do *spin* em dispositivos semicondutores torna possível a escrita e leitura de informação não volátil através do magnetismo, e a computação quântica, que seria possibilitada pela habilidade de se preservar estados coerentes de *spin* em um semicondutor [38].

A realização de dispositivos em *spintrônica* passa necessariamente pela obtenção de materiais com ordenamento ferromagnético a temperaturas operacionais compatíveis com os materiais semicondutores existentes. Logo, o controle dos processos físicos que envolvem esta tecnologia exige novos avanços na engenharia de materiais, sendo que o componente chave para a *spintrônica* é o desenvolvimento com eficiência destes novos semicondutores ferromagnéticos, que exibem propriedades semicondutoras e também ordem ferromagnética espontânea de longo alcance. A grande dificuldade encontrada anteriormente era que as estruturas de materiais magnéticos e semicondutores são em geral incompatíveis. Apesar de várias tentativas na síntese de materiais que apresentem as propriedades requeridas por esta tecnologia, só recentemente ocorreu um grande avanço neste sentido, com a síntese destes semicondutores magnéticos baseados nos compostos III-V, que possibilitam a integração do magnetismo aos semicondutores usuais. As principais vantagens dos semicondutores magnéticos são seu grande potencial como fonte de portadores *spin* polarizados e sua imediata integração nos dispositivos semicondutores.

Um grande problema ainda a ser resolvido é que a obtenção dos SMD é um enorme desafio para a ciência de materiais, sendo um difícil obstáculo a baixa solubilidade dos elementos magnéticos nestes compostos. Quando uma alta concentração de elementos magnéticos é introduzida, excedendo a solubilidade limite, ocorre a formação de uma

segunda fase se as condições de crescimento são próximas ao equilíbrio [39]. No entanto, quando o cristal é crescido a baixa temperatura por *MBE*, não há energia térmica disponível para formar a segunda fase, o que permite o crescimento epitaxial de uma liga homogênea.

O primeiro passo na direção destes compostos foi a descoberta de temperaturas de ordem magnética (temperatura de Curie) por volta de 110 K em SMD baseados em átomos de Mn diluídos em GaAs [40], formando a liga  $Mn_xGa_{1-x}As$ . Em consequência, muita atenção foi dada a este material, sendo já observado experimentalmente a injeção de buracos *spin* polarizados [38]. No entanto, apesar das vantagens do MnGaAs, o material ideal para aplicações em *spintrônica* tem que apresentar uma temperatura de ordem ferromagnética (temperatura de Curie) acima da temperatura ambiente. Esta é portanto, a grande limitação das ligas magnéticas diluídas com o anion arsênio. Entretanto, em um trabalho de 1998, Dietl e colaboradores [41] previram teoricamente, baseado no modelo de Zener [42], que a liga  $Mn_xGa_{1-x}N$  com uma quantidade de Mn comparável com a quantidade usada na liga  $Mn_xGa_{1-x}As$ , apresentaria uma temperatura de Curie maior que a temperatura ambiente, o que levou recentemente a um enorme número de pesquisas sobre este material. Apesar de diversos trabalhos experimentais indicarem o ferromagnetismo com uma temperatura de Curie acima da ambiente [43–47] (inclusive um trabalho do grupo LNMS [48] em GaMnN na fase cúbica), existem outros que mostram temperaturas bem mais baixas [49, 50], sendo que de uma maneira geral a temperatura da ordem magnética medida apresenta uma enorme variação entre os trabalhos da literatura. Outro aspecto importante é que também foi observado antiferromagnetismo na liga GaMnN [51].

Além da síntese deste material, o sucesso dos SMD depende também claramente do maior entendimento das interações magnéticas nestes materiais, bem como do papel da dimensionalidade, dos defeitos, e da sua estrutura de bandas nas suas propriedades físicas. Outro fato é que, muitos aspectos relacionados às propriedades medidas nestes compostos ainda não são claros, sendo que é fundamental para o melhor entendimento físico destes sistemas o desenvolvimento de trabalhos teóricos mais rigorosos. Por exemplo, nas ligas semicondutoras magnéticas diluídas não é claro até o presente momento, se todos estes relatos de ferromagnetismo (particularmente a temperatura ambiente e acima dela) estão relacionados com um comportamento magnético intrínseco ou são provenientes de aglomerados e efeitos de segregação associados com vários complexos do átomo magnético (que possui baixa solubilidade). No entanto, o ferromagnetismo observado do MnGaAs é considerado bem estabelecido, sendo amplamente aceito como um fenômeno intrínseco à própria liga.

Neste trabalho, estudamos por meio de cálculos de estrutura eletrônica, com o método *Projector Augmented Wave-PAW* [52, 53] (também com o uso do código *VASP*), dois sistemas muito interessantes, visando aplicações neste novo campo da *spintrônica*: (i) o mononitreto de Manganês (MnN) que é um dos limites da liga  $Ga_xMn_{1-x}N$  e (ii) a

liga digital GaN/MnN. O estudo do MnN é muito útil para um melhor entendimento da liga  $\text{Ga}_x\text{Mn}_{1-x}\text{N}$ . Por exemplo, possíveis inclusões de MnN numa matriz de GaN podem estar tensionadas com a estrutura e constante de rede do GaN. Outra possibilidade, seria a liga GaMnN ser realmente uma solução sólida, e neste caso um dos principais efeitos da presença do átomo de Ga seria a mudança na constante de rede do sistema em comparação com o MnN puro. Logo, como primeira aproximação, o estudo do MnN expandido na direção da constante de rede do GaN, ou até mesmo do InN, pode fornecer ótimas informações prévias sobre este semiconductor magnético diluído. Estudamos o MnN nas estruturas zinblende e wurtzita, que são as estruturas em que os nitretos se apresentam ao invés da sua estrutura natural (que é a tetragonal NaCl levemente distorcida). O objetivo é o de simular este sistema no próprio ambiente da liga GaMnN. Estudamos, principalmente, como a variação da constante de rede na direção do GaN e InN altera os estados magnéticos no sistema. Obtivemos que o MnN na estrutura wurtzita apresenta, ao contrário da estrutura zinblende e de sua estrutura natural, um estado FM. No entanto, a tensão nos sistemas podem alterar o estado fundamental magnético e até o estado eletrônico de metal para um estado meio-metal.

Além disso, é também de grande interesse a exploração de camadas magnéticas de nitretos para a possível construção de multi-camadas de nitretos e materiais ferromagnéticos que também podem ser usados para aplicações na *spintrônica*. Com esta finalidade, estudamos a liga digital GaMnN. Sistemas análogos envolvendo a liga GaMnAs já foram construídos [54] e calculados [55]. A principal vantagem desta abordagem é a possibilidade da maior incorporação de Mn no sistema, o que está relacionado diretamente com a temperatura de transição magnética nos SMD. A diferença fundamental com relação a liga padrão  $\text{Ga}_x\text{Mn}_{1-x}\text{N}$  é que os átomos de Ga e Mn não são distribuídos aleatoriamente, mas sim separados espacialmente em uma direção formando uma heteroestrutura de GaN/MnN. No estudo realizado, a camada de MnN é variada de 6 até camadas fracionadas de MnN ( $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ). Este último caso é muito interessante pois temos uma liga bidimensional no plano perpendicular à direção *c* de crescimento. Outro aspecto que estudamos é a variação das camadas de GaN que separam as camadas magnéticas, para se estudar os efeitos de acoplamento entre camadas magnéticas.

No próximo Capítulo, apresentaremos a teoria dos cálculos de estrutura eletrônica, bem como os métodos estatísticos que foram desenvolvidos neste trabalho para a obtenção das propriedades das ligas. No Capítulo 3, mostramos os resultados obtidos para as ligas quaternárias, e no Capítulo 4 os resultados envolvendo os sistemas magnéticos que foram estudados. O Capítulo 5 conclui e resume os principais resultados deste trabalho.



# Capítulo 2

## Teoria e Métodos de Cálculo

### 2.1 Introdução

Neste Capítulo apresentamos a teoria e os métodos utilizados nos cálculos de estrutura eletrônica para descrição dos sistemas estudados e também mostramos o desenvolvimento de métodos estatísticos para a descrição adequada das ligas quaternárias. Inicialmente introduzimos a Teoria do Funcional da Densidade (TFD) de maneira breve. Em seguida apresentamos os dois métodos que utilizamos para resolução das equações de Kohn-Sham, que são o Método dos Pseudopotenciais Ultra-Suaves (US) e o método *PAW* (*Projector Augmented Waves*). Na última parte deste Capítulo, abordamos os métodos desenvolvidos para o tratamento de ligas quaternárias. As ligas são sistemas complexos, já que em geral são formadas por uma distribuição não ordenada de diferentes átomos, sem simetria translacional. Logo, o tratamento destes sistemas somente com cálculos de estrutura eletrônica, que é feito com uma super-célula que se repete no espaço, pode ser considerado uma aproximação superficial por desconsiderar o efeito de desordem na distribuição dos átomos. Desenvolvemos métodos como a abordagem Monte Carlo e a Aproximação Quase-Química Generalizada (*Generalized Quasi-Chemical Approach-GQCA*), que em conjunção com cálculos baseados em TFD, fornecem uma descrição rigorosa das propriedades destes sistemas. Ressaltamos que o método *GQCA*, já bem estabelecido [56], foi estendido neste trabalho ao caso específico de ligas quaternárias.

### 2.2 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (TFD) é a teoria base de todos os cálculos de estrutura eletrônica que realizamos neste trabalho. A grande vantagem da TFD é conseguir reduzir a solução do problema de um sistema de muitos corpos interagentes, que é muito complexo pois é em geral impossível de se calcular a respectiva função de onda, para a solução de um problema virtual de partículas não interagentes sujeitas a um dado potencial médio que é determinado realizando-se algumas aproximações.

Esta teoria foi proposta por Pierre Hohenberg e Walter Kohn em 1964 [57], que esta-

belecem que: (i) o estado fundamental de um sistema de muitos corpos é um funcional único da densidade de partículas  $E_0 = E[n]$ , e (ii) Este funcional tem um mínimo relativo a variações  $\delta n(\vec{r})$  da densidade de partículas quando temos a densidade do estado fundamental  $n_0(\vec{r})$  :

$$\frac{\delta E[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \Big|_{n(\vec{r})=n_0(\vec{r})} = 0. \quad (2.1)$$

Ou seja, podemos dizer que dado um sistema de muitas partículas que interagem mutuamente, o potencial externo bem como todas as outras propriedades são determinados univocamente pela densidade de partículas do estado fundamental. Este funcional é escrito como uma soma de várias contribuições :

$$E[n] = T[n] + E_H[n] + E_{TC}[n] + \int V(\vec{r})n(\vec{r})d^3r, \quad (2.2)$$

sendo  $T[n]$  a energia cinética das partículas,  $E_H[n]$  a energia de Hartree (repulsão elétron-elétron),  $V(\vec{r})$  o potencial externo, e  $E_{TC}[n]$  a energia de troca e correlação, que é responsável pela diferença entre a energia exata do estado fundamental e a energia calculada pela aproximação de Hartree. Ressaltamos neste ponto que as formas exatas de  $T[n]$  e  $E_{TC}[n]$  são desconhecidas. No entanto, na prática o que se faz é assumir a energia cinética de partículas não interagentes ( $T_0[n] = \sum_i \int \phi_i^*(\vec{r}) \left( \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \phi_i(\vec{r}) d^3r$ ), com  $\phi_i$  sendo os orbitais de uma partícula, de modo que toda diferença com relação a energia exata do sistema fica a cargo do funcional de troca e correlação. Apesar da TFD ser exata, o desconhecimento de  $E_{TC}$  faz com que os resultados sejam uma aproximação, e sua escolha é a parte crítica da utilização da TFD na prática. Utilizamos, neste trabalho, dois tipos de funcionais já bem estabelecidos: (i) A aproximação da densidade local (*Local Density Approximation-LDA*) em que esta energia é aproximada localmente pela energia de um gás homogêneo de elétrons com a mesma densidade local  $n(\vec{r})$ :

$$E_{TC}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r})\varepsilon_{TC}[n(\vec{r})]d^3r, \quad (2.3)$$

com o termo  $\varepsilon_{TC}$  se separando em uma soma de um termo de troca  $\varepsilon_T$ , que neste caso do gás homogêneo é obtido facilmente [58], e um termo de correlação  $\varepsilon_C$  que é complexo e foi obtido no esquema de Ceperley e Alder [59], pela parametrização de Perdew e Zunger [60]. As principais características desta aproximação são: (a) ser totalmente local e (b) ser baseada em um sistema físico. Em linhas gerais podemos dizer que a *LDA* é uma excelente aproximação; e (ii) A expansão generalizada em termos de gradientes (*Generalized Gradient Approximation-GGA*), que é uma aproximação dita semilocal pois é função da densidade e de seu gradiente. Ela é expressa da seguinte forma:

$$E_{TC}[n^\uparrow, n^\downarrow] = \int f(n^\uparrow(\vec{r}), n^\downarrow(\vec{r}), \nabla n^\uparrow(\vec{r}), \nabla n^\downarrow(\vec{r}))d^3r, \quad (2.4)$$

com a separação explícita da densidade para as duas projeções de *spin* ( $\uparrow$  e  $\downarrow$ ). Existem inúmeras construções para a função  $f$ . A versão que utilizamos nos cálculos é a proposta

por Wang e Perdew de 1991 [61], que é obtida puramente por cálculos de primeiros princípios.

Com esta dependência do *spin* temos uma formulação mais abrangente da TFD, chamada de Teoria do Funcional da Densidade com *spin*. Suas variáveis fundamentais são agora as densidades dependentes da projeção do *spin*  $n^\uparrow(\vec{r})$  e  $n^\downarrow(\vec{r})$ , que podem ser usadas para se calcular a densidade de carga  $n(\vec{r})$  e a densidade de magnetização de *spin*  $m(\vec{r})$ :

$$n(\vec{r}) = n^\uparrow(\vec{r}) + n^\downarrow(\vec{r}) \quad (2.5)$$

$$m(\vec{r}) = \mu_B(n^\uparrow(\vec{r}) - n^\downarrow(\vec{r})), \quad (2.6)$$

com  $\mu_B$  sendo o magneton de Bohr. Vale a pena ressaltar que quase todo o desenvolvimento da TFD com *spin* é completamente análogo ao caso da TFD, apenas sendo necessária a introdução dos índices de *spin* nas densidades. Outro ponto é que o funcional de troca e correlação LDA dependente de *spin* (*LSDA*) é obtido simplesmente pela substituição de (2.5) em  $\varepsilon_{TC}[n(\vec{r})]$ .

Estabelecido o funcional, a grande questão que se apresenta é a de como se obter a densidade do estado fundamental. Em 1965, W. Kohn e L. J. Sham [62] escreveram a densidade como um produto de orbitais de uma partícula :

$$n(\vec{r}) = \sum_i |\phi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.7)$$

sendo a soma feita sobre todos os elétrons do sistema. Utilizamos estes orbitais então para reescrever o funcional da energia total, e para obter a real densidade de carga do sistema levamos em conta o fato de que esta minimiza sua energia total. Aplicamos, então, o princípio variacional ao funcional:

$$\delta\{E[n(\vec{r})] - \sum_{i,j} \varepsilon_{ij}(\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij})\} = 0, \quad (2.8)$$

e obtemos as chamadas equações de Kohn-Sham (KS):

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) + e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + \mu_{TC}[n(\vec{r})] \right\} \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}), \quad (2.9)$$

em que temos que  $\varepsilon_i$  é o autovalor de KS, e em seqüência, da esquerda para a direita, os termos de energia cinética, do potencial externo, do potencial coulombiano de interação entre os elétrons e o potencial de troca e correlação. O potencial externo é devido aos núcleos atômicos nos sistemas estudados neste trabalho. O cálculo dos estados eletrônicos é realizado para os núcleos  $I$  fixos nas posições  $\vec{R}_I$ , já que é utilizada a separação adiabática proposta por Born-Oppenheimer [63]. Ela estabelece que, as posições dos núcleos atômicos só entram como parâmetros no cálculo, pois a razão entre as massas

do elétron e do núcleo é suficientemente pequena de forma que os núcleos não acompanham a rápida mudança dos elétrons, e podem ser considerados fixos. Já o potencial de troca e correlação é dado a partir do funcional de troca e correlação pela seguinte relação:

$$\mu_{TC}[n(\vec{r})] = \frac{\delta E_{TC}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})}. \quad (2.10)$$

A abordagem de simulação dos materiais que estudamos a partir da TFD exige somente a definição do próprio sistema (tipo dos átomos que o compõe e a estrutura espacial) sem nenhum parâmetro adicional. Por esta razão, este tipo de cálculo é chamado de cálculo de primeiros princípios e se constitui no estado da arte para a obtenção de estrutura eletrônica de materiais.

## 2.3 Forças e relaxação das posições

Nos cálculos de primeiros princípios, como já foi mencionado na seção anterior, é preciso definir a estrutura dos átomos do sistema que pretendemos calcular. No entanto, sistemas como ligas e super-redes, que iremos simular neste trabalho, não apresentam em geral forças nulas em seus átomos quando iniciamos o cálculo a partir de estruturas cristalinas dos sistemas mais simples que as compõem. Isto ocorre devido à maior diversidade de átomos e muitas vezes, mais baixa simetria destes sistemas mais complexos, o que faz com que as forças sobre os átomos, em geral, não se anulem. Logo, precisamos de um método que determine a força resultante em cada átomo, e caso esta não seja nula, mude ("relaxe") a posição dos átomos até obtermos a estrutura de mínima energia (que é a estrutura que possui força resultante nula em cada átomo). Nesta seção desenvolveremos de maneira breve esta questão.

O potencial externo  $V$  na equação de KS (2.9) é criado pelos núcleos atômicos (ou íons, já que utilizaremos métodos de caroço congelado como será mostrado na seção seguinte) localizados nas posições  $\vec{R}_I$ . A energia do estado fundamental  $E_0$  e a respectiva função de onda  $\Psi_0$  dependem, como já foi dito, das coordenadas iônicas  $\vec{R} = \{\vec{R}_I\}$  como parâmetros. A força  $\vec{F}_I$  que age no átomo localizado na posição  $\vec{R}_I$ , é dada por:

$$\begin{aligned} -\vec{F}_I &= \nabla_I E_0(\vec{R}) = \frac{\partial}{\partial \vec{R}_I} \langle \Psi_0(\vec{R}) | H(\vec{R}) | \Psi_0(\vec{R}) \rangle \\ &= \langle \nabla_I \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \nabla_I H | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | H | \nabla_I \Psi_0 \rangle \\ &= \langle \Psi_0(\vec{R}) | \nabla_I H(\vec{R}) | \Psi_0(\vec{R}) \rangle. \end{aligned} \quad (2.11)$$

O primeiro e o terceiro termo da derivada (segunda linha do desenvolvimento) desaparecem devido à propriedade variacional do estado fundamental. Este resultado é conhecido como o teorema de Hellmann-Feynman [64, 65], e mostra que as forças resultantes que agem nos átomos são dadas pelo valor esperado do gradiente do Hamiltoniano eletrônico no estado fundamental. Notamos que o estado fundamental tem que ser determinado muito precisamente, pois enquanto erros na energia total são de segunda ordem,



erros nas forças são de primeira ordem. Outra grandeza importante no processo de relaxação é o tensor de *stress*  $\sigma_{ij}$ , sendo  $i$  e  $j$  as coordenadas espaciais. Ele descreve a variação da energia total para uma distorção infinitesimal do vetor de base  $\vec{a}_{(q)}$  ( $q=1, 2$  ou  $3$ ) sob o efeito de um tensionamento  $t_{ij}$ :

$$\sigma_{ij} = - \langle \Psi_0 | \frac{\partial}{\partial t_{ij}} H(\vec{a}'_{(q)}) | \Psi_0 \rangle, \quad (2.12)$$

com o vetor da base distorcido  $\vec{a}'_{(q)}$  dado por:

$$\vec{a}'_{(q),i} = \sum_j (\delta_{ij} + t_{ij}) \vec{a}_{(q),i} \quad (2.13)$$

com  $\delta_{ij}$  sendo 0 para  $i \neq j$  e 1 para  $i = j$ . Se o sistema apresentar forças não nulas, é utilizado um algoritmo chamado de Quase-Newton (a opção que usamos no código *VASP*) para relaxar os íons até a posição correspondente ao estado fundamental. As forças e o tensor de *stress* são usados para determinar a direção em que os átomos têm que ser movidos para se obter suas posições de equilíbrio. Ressaltamos, por último, que este algoritmo é muito eficiente para o caso em que os átomos estão perto da posição em que existe uma força resultante nula sobre eles, situação na qual se enquadram completamente os sistemas que estudamos.

## 2.4 Resolvendo as equações de Kohn-Sham num cristal

A simetria translacional do cristal implica que existe um bom número quântico para o estado de Kohn-Sham (KS): o vetor de onda  $\vec{k}$  na Zona de Brillouin. Além disso, como temos uma teoria de um elétron, podemos introduzir um segundo índice  $\nu$  correspondente à banda. Desta forma a função de onda de KS é dada por  $\phi_{\nu\vec{k}}$ . A partir dos orbitais de Kohn-Sham, a densidade de partículas é determinada por uma integração sobre toda a primeira Zona de Brillouin e somada sobre todas as bandas ocupadas:

$$n(\vec{r}) = \sum_{\nu=0}^{\infty} \int d^3k \theta_{\nu\vec{k}} \phi_{\nu\vec{k}}(\vec{r}) \phi_{\nu\vec{k}}^*(\vec{r}), \quad (2.14)$$

com  $\theta_{\nu\vec{k}}$  sendo a ocupação do nível  $\nu\vec{k}$ . Na prática porém, esta integral é transformada numa soma sobre alguns vetores  $\vec{k}$ , que são obtidos para todos os cálculos realizados neste trabalho de acordo com o método proposto por Monkhorst e Pack [66]. Neste método, são utilizados pontos igualmente espaçados na zona de Brillouin.

Como os potenciais para resolução das equações de KS (2.9) dependem da densidade, o problema geral (obtenção da estrutura eletrônica, energia total, densidade, etc.) tem que ser resolvido de maneira autoconsistente. Utilizamos para isto explicitamente o código *VASP* (*Vienna Ab Initio Simulation Package*) [30] que utiliza os métodos de Pseudopotenciais Ultra-Suaves (US) e o método *PAW* para resolução das equações de

Kohn-Sham. Estas duas abordagens têm em comum o fato de serem métodos de caroço congelado, isto é, os elétrons de caroço são pré calculados num ambiente atômico e mantidos congelados durante o processo autoconsistente, além de se utilizarem de uma base de ondas planas para descrição das funções KS dos elétrons de valência. Eles serão descritos nas seções seguintes.

### 2.4.1 Método do Pseudopotencial Ultra-Suave

Os pseudopotenciais simplificam de maneira significativa os cálculos de estrutura eletrônica. O uso desta abordagem permite se eliminar a necessidade da inclusão dos orbitais de caroço (e, conseqüentemente, o forte potencial a eles associados) explicitamente no processo autoconsistente de resolução das equações de Kohn-Sham (2.9). Só os estados de valência são calculados e a sua interação com os íons (núcleos blindados pelos elétrons de caroço) é descrita, em geral com uma ótima aproximação, pelo pseudopotencial relativo ao átomo em questão. O problema crucial para descrever os elétrons de valência é que, apesar de suas funções de onda se comportarem de maneira suave na região intersticial (região entre os átomos), para serem ortogonais aos estados de caroço precisam ter um comportamento bastante oscilatório perto dos núcleos. Isto faz com que uma boa descrição delas seja muito complicada com uma expansão em ondas planas, que é a escolha natural para se expandir os orbitais de Kohn-Sham em sistemas com condições periódicas de contorno. Além disso, a base de ondas planas apresenta uma série de vantagens como: (i) convergência fácil de ser controlada, (ii) fácil passagem do espaço real para o espaço recíproco e vice-versa, (iii) eficiência computacional devido a sua simplicidade (já que são fáceis de serem implementadas), etc. O ponto principal do método do pseudopotencial é que este suaviza as funções de onda de modo a serem bem descritas por uma expansão factível em ondas planas.

Para demonstrar o formalismo dos pseudopotenciais será utilizada a princípio a construção de Philips-Kleinman [67]. Expandiremos somente as funções de valência nas chamadas "Ondas Planas Ortogonalizadas" (OPO). A parte suave desta expansão é dada pelo seguinte conjunto de ondas planas:

$$\phi_{\vec{k}}^v(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}}, \quad (2.15)$$

sendo a soma feita sobre os vetores da rede recíproca  $\vec{K}$ . Escrevemos então a função de valência na base de OPOs:

$$\psi_{\vec{k}}^v(\vec{r}) = \phi_{\vec{k}}^v(\vec{r}) - \sum_c \left( \int d\vec{r}' \psi_{\vec{k}}^{*c}(\vec{r}') \phi_{\vec{k}}^v(\vec{r}') \right) \psi_{\vec{k}}^c(\vec{r}), \quad (2.16)$$

em que a soma é feita sobre todos os estados de caroço  $\psi_{\vec{k}}^c(\vec{r})$ , que são assumidos conhecidos. Por construção, estas funções são ortogonais aos estados de caroço. Como  $\psi_{\vec{k}}^v(\vec{r})$  é a exata função de valência, ela obedece a seguinte equação:

$$H\psi_{\vec{k}}^v(\vec{r}) = \varepsilon_{\vec{k}}^v\psi_{\vec{k}}^v(\vec{r}), \quad (2.17)$$

sendo  $H$  o Hamiltoniano do cristal. Utilizando a equação (2.17) em (2.16), obtemos a seguinte equação para o método do pseudopotencial:

$$(H + V^R)\phi_{\vec{k}}^v(\vec{r}) = \varepsilon_{\vec{k}}^v\phi_{\vec{k}}^v(\vec{r}), \quad (2.18)$$

em que temos uma contribuição adicional  $V^R$  à Hamiltoniana original  $H$  e as funções de onda não são as verdadeiras funções de valência  $\psi_{\vec{k}}^v(\vec{r})$ , mas sim as pseudofunções mais suaves  $\phi_{\vec{k}}^v(\vec{r})$ . O detalhe mais importante desta mudança de cálculo da função de onda é que o autovalor destas duas funções é o mesmo.

Neste formalismo, o potencial  $V^R$  é escrito da seguinte forma:

$$V^R\phi_{\vec{k}}^v(\vec{r}) = \sum_c (\varepsilon_{\vec{k}}^v - \varepsilon_c^c) \left( \int d\vec{r}' \psi_{\vec{k}}^{c*}(\vec{r}') \phi_{\vec{k}}^v(\vec{r}') \right) \psi_{\vec{k}}^c(\vec{r}), \quad (2.19)$$

sendo  $\varepsilon_c$  o autovalor dos estados de caroço. Este potencial adicional é não local e, principalmente repulsivo, fazendo com que ocorra um cancelamento parcial do potencial cristalino original. O chamado pseudopotencial, que é a soma de  $V^R$  com o potencial total do sistema, na maioria dos casos deve ser fraco o suficiente para que a pseudofunção seja descrita facilmente por uma base de ondas planas, como na equação (2.18).

O grande problema na utilização deste método está justamente no próprio pseudopotencial. Podemos dizer até que a maior complexidade de se resolver o problema de muitos corpos é transferida do cálculo em si, para a geração do pseudopotencial. Outro problema que podemos citar é que, alguns elementos têm estados de caroço bastante estendidos o que dificulta muito o método.

No uso da abordagem dos pseudopotenciais, a imposição da conservação da norma representou um grande avanço no sentido de se superar as dificuldades iniciais na utilização deste método. Esta condição estabelece que, a densidade de carga da pseudofunção e a densidade da real função de onda sejam a mesma, para dentro de uma esfera centrada no átomo, definida por um raio de corte  $r_c$ , a qual fica dada por:

$$4\pi \int_0^{r_c} \tilde{u}_i(r) \tilde{u}_i^*(r) r^2 dr = 4\pi \int_0^{r_c} u_i(r) u_i^*(r) r^2 dr, \quad (2.20)$$

sendo  $\tilde{u}_i(r)$  a parte radial da pseudofunção e  $u_i(r)$  a parte radial da função de onda real. Além disso, o pseudopotencial é construído de modo que  $u_i(r) = \tilde{u}_i(r)$  para  $r \geq r_c$ . A primeira boa implicação desta condição de normalização é que, de acordo com o Teorema de Gauss, o potencial eletrostático sentido por uma carga elétrica para  $r \geq r_c$ , é o potencial correto se utilizarmos um pseudopotencial que conserve a norma. Um outro aspecto importante, para se testar a qualidade da aproximação de pseudopotencial, está relacionado com a sua transferibilidade, isto é, se ele consegue descrever corretamente as

interações entre os íons e elétrons de valência em outros ambientes diferentes do átomo em si. Isto pode ser testado a partir da seguinte relação:

$$-2\pi \left[ r v_i \frac{d}{d\varepsilon} \frac{d}{dr} \ln v_i \right]_{r=r_c} = 4\pi \int_0^{r_c} |v_i|^2 r^2 dr, \quad (2.21)$$

sendo  $v_i$  a solução radial da equação de Schroedinger para a energia  $\varepsilon$  e potencial  $V$ . A derivada do logaritmo de  $v_i$  é simplesmente relacionada com a mudança de fase  $\delta$  provocada pelo espalhamento de um potencial  $V$  [67]. Logo, se a pseudofunção de onda conserva a norma, a mudança de fase  $\delta$  provocada pelo espalhamento devido ao pseudopotencial será idêntica a do espalhamento do potencial real até primeira ordem em energia. Esta condição assegura que os pseudopotenciais tenham uma excelente transferibilidade.

No entanto, o método dos pseudopotenciais de norma conservada enfrenta alguns problemas para materiais que envolvem, por exemplo, os átomos da coluna I (B, C, N, O,...) e metais de transição (orbital 3d semi-ocupado). Isto acontece porque um grande número de ondas planas é necessário para descrever os orbitais localizados 2p e 3d que ficam na valência destes materiais. O problema é que, pela condição da conservação da norma (que impõe que a "pseudo-carga" seja idêntica à carga real do sistema), foi provado que não é possível obter uma pseudofunção de onda mais suave do que a real função de onda. Neste contexto, em 1990, Vanderbilt [29] propõe um método em que a conservação de norma não é imposta à princípio, o chamado método dos Pseudopotenciais Ultra-Suaves (US). Com essa abordagem, é possível a obtenção de pseudofunções extremamente suaves. Seguiremos aqui, basicamente, o artigo original de Vanderbilt [29], detalhando o desenvolvimento das passagens matemáticas. O pseudopotencial US é obtido em três etapas. A primeira etapa começa com o átomo de referência. É realizado um cálculo atômico e obtido um potencial relativo a todos os elétrons,  $V_{te}(\vec{r})$ . A partir deste, é construído um potencial suave  $V_{loc}(\vec{r})$ , satisfazendo a condição de que os dois potenciais sejam idênticos para  $r > r_c$ , sendo  $r_c$  o chamado raio de corte (que em geral depende do momento angular  $l$ , mas que adotaremos como único por simplificação da notação). Para uma energia arbitrária  $\varepsilon_i$ , é obtida de maneira não autoconsistente a função de onda de todos os elétrons  $\psi_i(\vec{r})$  (em unidades atômicas):

$$[T + V_{te}(\vec{r})]\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}), \quad (2.22)$$

sendo  $T$  o operador de energia cinética  $-\frac{1}{2}\nabla^2$  e  $i$  um índice composto da energia, do momento angular e de sua projeção ( $i = \varepsilon_i, l, m$ ). Como  $\psi_i(\vec{r})$  é obtida para uma energia que não é necessariamente um autovalor atômico, ela é, em geral, não normalizada. Apesar deste fato, é adotada a notação *braket* :

$$(T + V_{te} - \varepsilon_i) |\psi_i\rangle = 0, \quad (2.23)$$

Baseando-se nesta função de onda de todos os elétrons,  $|\psi_i\rangle$ , que é oscilante e pode ser nula para mais de um valor de  $r$  (ter nós), é construída uma pseudofunção suave,  $|\phi_i\rangle$ ,

com as seguintes propriedades: (i) ser indêntica à  $|\psi_i\rangle$  para  $r > r_c$ , e (ii) que a condição de conservação de norma

$$\langle \psi_i | \psi_i \rangle_{r_c} - \langle \phi_i | \phi_i \rangle_{r_c} = 0, \quad (2.24)$$

seja satisfeita. A notação  $\langle \phi_i | \phi_i \rangle_{r_c}$  indica que a integral na variável  $r$  é feita com a condição  $r < r_c$ . A partir destas funções de onda, o objetivo é o de se construir um potencial totalmente separável, como o de Kleyman-Bylander [68], diretamente. Para isto, então, define-se o projetor  $|\chi_i\rangle$ :

$$|\chi_i\rangle = -(T + V_{loc} - \varepsilon_i) |\phi_i\rangle. \quad (2.25)$$

Observe que, para  $r > r_c$ , temos  $\phi_i(r) = \psi_i(r)$  e  $V_{te}(r) = V_{loc}(r)$ , o que faz com que o projetor  $|\chi_i\rangle$  seja nulo fora da esfera definida por  $r_c$ , ou seja, ele corresponde à uma função localizada no átomo. A partir da construção deste projetor, é definido o potencial não local

$$V_{NL} = \frac{|\chi_i\rangle \langle \chi_i|}{\langle \chi_i | \phi_i \rangle}, \quad (2.26)$$

sendo que  $|\phi_i\rangle$  é autovetor de  $T + V_{NL} + V_{loc}$ , pois  $V_{NL} |\phi_i\rangle = |\chi_i\rangle$ .

A segunda etapa consiste na generalização deste esquema, com o uso de mais de uma energia para cada orbital de valência. Ressaltamos que, na prática, são usadas 2 energias para cada orbital de valência, as quais devem dar conta das energias dos estados ocupados do sistema em que o pseudopotencial será inserido. Da mesma forma que anteriormente, construímos um conjunto de pseudofunções  $|\phi_i\rangle$ , a partir de  $|\psi_i\rangle$ , mas que satisfazem agora a condição de conservação de norma mais geral  $Q_{ij} = 0$ , sendo

$$Q_{ij} = \langle \psi_i | \psi_j \rangle_{r_c} - \langle \phi_i | \phi_j \rangle_{r_c} = 0. \quad (2.27)$$

A construção dos projetores também tem que ser generalizada para mais de uma energia. É definida, então, a matriz  $B$ , bem como os novos projetores  $|\beta_i\rangle$ :

$$B_{ij} = \langle \phi_i | \chi_j \rangle, \quad (2.28)$$

$$|\beta_i\rangle = \sum_j (B^{-1})_{ji} |\chi_j\rangle, \quad (2.29)$$

sendo  $B^{-1}$  a matriz inversa de  $B$ . Podemos verificar que este projetor é ortogonal a  $|\phi_i\rangle$ :

$$\langle \phi_k | \beta_i \rangle = \sum_j (B^{-1})_{ji} \langle \phi_k | \chi_j \rangle = \sum_j (B^{-1})_{ji} B_{kj} = \delta_{ki}. \quad (2.30)$$

O potencial não local agora também é generalizado, sendo construído a partir de (2.28) e (2.29):

$$V_{NL} = \sum_{i,j} B_{ij} |\beta_i\rangle \langle \beta_j|, \quad (2.31)$$

e utilizando a equação (2.30) chega-se facilmente que  $(H - \varepsilon_i) |\phi_i\rangle = 0$ , com  $H = T + V_{NL} + V_{loc}$ .

Para verificar se a matriz  $B$  (e, por conseqüência,  $V_{NL}$ ) é hermiteana, os elementos  $B_{ij}$  e  $B_{ji}^*$ , são calculados explicitamente

$$B_{ij} = \int_0^{r_c} dr u_i^*(r) \left( \varepsilon_j + \frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{2r^2} - V_{loc}(r) \right) u_j(r), \quad (2.32)$$

$$B_{ji}^* = \int_0^{r_c} dr u_j(r) \left( \varepsilon_i + \frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{2r^2} - V_{loc}(r) \right) u_i^*(r), \quad (2.33)$$

sendo  $u_i(r)/r$  a função radial associada com  $\phi_i(\vec{r})$ . Estas integrais podem ser resolvidas por partes, e considerando que  $u_i(0) = u_i'(0) = 0$ , obtemos que

$$B_{ij} - B_{ji}^* = (\varepsilon_j - \varepsilon_i) \langle \phi_i | \phi_j \rangle_{r_c} + \frac{1}{2} [u_i^*(r_c) u_j'(r_c) - u_i'^*(r_c) u_j(r_c)]. \quad (2.34)$$

Se também calcularmos os mesmos elementos de matriz, mas utilizando-se da função de onda  $\psi_i(\vec{r})$ , obtemos uma expressão similar a (2.34)

$$0 = (\varepsilon_j - \varepsilon_i) \langle \psi_i | \psi_j \rangle_{r_c} + \frac{1}{2} [v_i^*(r_c) v_j'(r_c) - v_i'^*(r_c) v_j(r_c)], \quad (2.35)$$

sendo  $v_i(r)$  a função radial correspondente a  $\psi_i(\vec{r})$ , mas que é igual a  $u_i(r)$  em  $r = r_c$ . Realizando a diferença entre as expressões (2.34) e (2.35), obtemos

$$B_{ij} - B_{ji}^* = (\varepsilon_i - \varepsilon_j) Q_{ij}, \quad (2.36)$$

ou seja, a matriz  $B$  é hermiteana se a condição de conservação de norma  $Q_{ij} = 0$  é satisfeita. Isto é importante pois, dada esta condição, os autovetores correspondentes a autovalores diferentes serão ortogonais.

Na terceira e última etapa, é feita a remoção da condição de normalização  $Q_{ij} = 0$ . Para isso, é adotado um formalismo generalizado de autovalores, em que um operador de *overlap* tem que ser levado em conta. É definido, então, o operador de *overlap* não local

$$S = 1 + \sum_{i,j} Q_{ji} |\beta_i\rangle \langle \beta_j|. \quad (2.37)$$

Note que, com esta definição, temos que

$$\begin{aligned} \langle \phi_k | S | \phi_l \rangle_{r_c} &= \langle \phi_k | \phi_l \rangle_{r_c} + \sum_{i,j} Q_{ij} \langle \phi_k | \beta_i \rangle \langle \beta_j | \phi_l \rangle \\ &= \langle \phi_k | \phi_l \rangle_{r_c} + \sum_{i,j} Q_{ij} \delta_{ki} \delta_{jl} = \langle \psi_k | \psi_l \rangle_{r_c}. \end{aligned} \quad (2.38)$$

Redefine-se também o potencial não local

$$V_{NL} = \sum_{i,j} (B_{ij} + \varepsilon_j Q_{ij}) |\beta_i\rangle \langle \beta_j| = \sum_{i,j} D_{ij} |\beta_i\rangle \langle \beta_j|. \quad (2.39)$$

O resultado  $\sum_{i,j} \varepsilon_j Q_{ij} |\beta_i\rangle \langle \beta_j| \phi_t - \varepsilon_t S |\phi_t\rangle = \varepsilon_t |\phi_t\rangle$  pode ser calculado sem grandes dificuldades, com auxílio da equação (2.30). Com ele, chegamos facilmente a que  $|\phi_i\rangle$  é solução do problema de autovalores generalizado

$$(H - \varepsilon_i S) |\phi_i\rangle = 0. \quad (2.40)$$

Observe que a equação (2.39) é precisa para que  $D$  seja uma matriz hermiteana, e como  $Q$  também é, segue que  $H$  e  $S$  são hermiteanos, embora  $B$  não seja. Com o abandono da conservação da norma, o único vínculo agora é que  $\phi(r) = \psi(r)$  para  $r \geq r_c$ . Isto que faz com que pseudofunções mais suaves possam ser construídas por duas razões principais: (i) o raio de corte  $r_c$  pode ser aumentado em comparação com os pseudopotenciais de norma conservada e (ii) não há necessidade de representar a distribuição de carga das funções de todos os elétrons. Na prática, um conjunto de funções base duas a três vezes menor é necessário em relação às abordagens anteriores para descrever a função de onda.

No entanto, a falta de carga na região abaixo do raio de corte tem que ser corrigida de alguma forma. O processo de correção à carga é feita utilizando-se do fato de que as soluções do problema de autovalores generalizado devem ser normalizadas da seguinte forma:

$$\langle \phi_{\nu\vec{k}} | S | \phi_{\nu'\vec{k}} \rangle = \delta_{\nu\nu'}, \quad (2.41)$$

que é automática nos métodos usuais de solução. Se desenvolvermos esta condição, chegamos ao seguinte resultado:

$$\langle \phi_{\nu\vec{k}} | \phi_{\nu\vec{k}} \rangle + \sum_{i,j} Q_{ij} \langle \phi_{\nu\vec{k}} | \beta_i \rangle \langle \beta_j | \phi_{\nu\vec{k}} \rangle = \delta_{\nu\nu'}, \quad (2.42)$$

e se assumirmos  $\nu = \nu'$ , somarmos sobre todos os estados ocupados, e definirmos  $N_\nu$  como o número de elétrons de valência na célula unitária, obtemos

$$\sum_{\nu,\vec{k}} (\langle \phi_{\nu\vec{k}} | \phi_{\nu\vec{k}} \rangle + \sum_{i,j} Q_{ij} \langle \phi_{\nu\vec{k}} | \beta_i \rangle \langle \beta_j | \phi_{\nu\vec{k}} \rangle) = N_\nu, \quad (2.43)$$

ou seja, com este resultado é natural a definição da carga de valência como sendo dada por

$$n_\nu(\vec{r}) = \sum_{\nu,\vec{k}} \phi_{\nu\vec{k}}^*(\vec{r}) \phi_{\nu\vec{k}}(\vec{r}) + \sum_{i,j} \rho_{ij} Q_{ji}(\vec{r}), \quad (2.44)$$

com

$$\rho_{ij} = \sum_{\nu, \vec{k}} \langle \phi_{\nu\vec{k}} | \beta_j \rangle \langle \beta_i | \phi_{\nu\vec{k}} \rangle, \quad (2.45)$$

que projeta a função  $\phi_{\nu\vec{k}}$  no sítio na região interna ao raio de corte, sendo chamada de matriz de ocupação no sítio, e

$$Q_{ij}(\vec{r}) = \psi_i^*(\vec{r})\psi_j(\vec{r}) - \phi_i^*(\vec{r})\phi_j(\vec{r}). \quad (2.46)$$

Notamos que  $\int d^3r n_\nu(\vec{r}) = N_\nu$  e que a carga de valência é corrigida por um termo que depende das autofunções do ciclo autoconsistente.

Neste formalismo, a energia total do sistema é dada por

$$E_{tot} = \sum_{\nu\vec{k}} \langle \phi_{\nu\vec{k}} | \left( T + V_{loc}^{ion} + \sum_{i,j} D_{ij}^{ion} |\beta_i\rangle \langle \beta_j| \right) | \phi_{\nu\vec{k}} \rangle + E_H[n_\nu] + E_{TC}[n_\nu + n_c], \quad (2.47)$$

ressaltando que a soma do segundo com o terceiro termo é o chamado pseudopotencial, que descreve a interação dos elétrons de valência com os íons. Os termos seguintes,  $E_H$  e  $E_{TC}$ , são, respectivamente, a energia de Hartree de interação entre os elétrons de valência e a energia de troca e correlação. Esta última, depende também da densidade de elétrons de caroço  $n_c$ , que é incluída por uma questão técnica para melhorar a transferibilidade do pseudopotencial. O termo  $V_{loc}^{ion}$  é conseguido retirando-se a blindagem dos elétrons de valência pela simples subtração desta contribuição :

$$V_{loc} = V_{loc}^{ion} + [V_H(n_\nu) + V_{TC}(n_\nu + n_c)]. \quad (2.48)$$

Já para se obter o termo  $D_{ij}^{ion}$ , reescrevemos  $D_{ij}$  da seguinte forma:

$$D_{ij} = \langle \psi_i | T + V_{te} | \psi_j \rangle - \langle \phi_i | T + V_{loc} | \phi_j \rangle, \quad (2.49)$$

que pode ser pensado como a subtração entre uma energia de todos os elétrons e uma "pseudo"energia, isto ocorrendo no sítio já que este termo vai junto aos projetores. Desta forma,  $D_{ij}^{ion}$  pode ser obtido pela expressão:

$$D_{ij}^{ion} = D_{ij} - \int d^3r (V_{TC}^{n_\nu+n_c}(\vec{r}) + V_H^{n_\nu}(\vec{r})) Q_{ij}(\vec{r}), \quad (2.50)$$

em que a integral expressa a contribuição dos elétrons de valência para o termo  $D_{ij}$ .

Para se obter  $|\phi_{\nu\vec{k}}\rangle$ , a expressão para a energia total (2.47) é minimizada sujeita ao vínculo (2.41). Desta forma, a equação secular a ser resolvida é dada por

$$(T + V_{loc} + V_{NL} - \varepsilon_{\nu\vec{k}} S) |\phi_{\nu\vec{k}}\rangle = 0, \quad (2.51)$$

com  $V_{NL}$  e  $S$  dados por, respectivamente, (2.39) e (2.37). Um importante aspecto que notamos é que, o próprio pseudopotencial participa do cálculo autoconsistente, melhorando a sua transferibilidade com as mudanças na densidade de carga.



Sintetizando este método, ressaltamos então que ele apresenta duas bases de funções adicionais: as pseudofunções suaves,  $\phi_i$ , e as funções de todos os elétrons,  $\psi_i$ . Em cada esfera atômica, a energia é avaliada usando estas duas bases e a energia calculada é subtraída e somada, respectivamente, (papel de  $D_{ij}$ ). Este tipo de formulação inspirou o método *PAW* que será abordado na próxima seção.

Por último, apresentamos algumas considerações práticas. No código *VASP*, a implementação deste método apresenta uma modificação com relação à teoria proposta por Vanderbilt. A exata função de onda de todos os elétrons  $|\psi\rangle$  é substituída por pseudofunções que conservam a norma,  $|\phi^{NC}\rangle$ . Pode-se dizer que o uso dos pseudopotenciais US leva ao mesmo resultado dos pseudopotenciais que não conservam a norma, mas com a grande vantagem de uma expansão em ondas planas com muito menos termos para se descrever as funções de onda de valência.

### 2.4.2 Método *PAW* (*Projector Augmented-Wave*)

O método *PAW* é a segunda abordagem que utilizamos para a resolução das equações de Kohn-Sham. Apesar deste método ser muito similar em seu formalismo ao método anterior, a diferença fundamental é que no método *PAW* a exata função de valência com todos os seus nodos é calculada. Pode-se dizer que o método *PAW* e o método dos pseudopotenciais ultra-suaves levam, de maneira geral, a resultados quase idênticos. No entanto, para sistemas em que o ambiente difere muito do ambiente atômico, o método do pseudopotencial se torna menos acurado. E este aspecto é mais problemático para sistemas envolvendo o magnetismo, pois esta é a mais forte perturbação. Em razão disso, adotamos o método *PAW* para o cálculo dos sistemas magnéticos que estudamos (Capítulo 4). A apresentação deste método nesta seção é baseada no trabalho original de P. E. Bröchl [52] e no trabalho de G. Kresse e Joubert [53].

A idéia central do método é transformar a função de onda fisicamente relevante  $|\Psi\rangle$  relativa a todos os elétrons, mas muito difícil de ser descrita devido às fortes oscilações que apresenta perto dos núcleos atômicos, em uma função suave computacionalmente adequada: a pseudofunção  $|\Phi\rangle$ . Isto é conseguido pela transformação  $|\Psi\rangle = T|\Phi\rangle$  que recupera as oscilações da função real nas regiões próximas dos núcleos atômicos. Esta região é definida por uma esfera centrada em cada átomo com raio  $r_c$ . A partir deste formalismo, o valor esperado de um operador  $A$  no espaço de Hilbert das funções de onda relativas ao potencial real, pode ser obtido no espaço de Hilbert das pseudofunções mais suaves, da seguinte forma:

$$\langle A \rangle = \langle \Psi | A | \Psi \rangle = \langle \Phi | T^* A T | \Phi \rangle = \langle \Phi | \bar{A} | \Phi \rangle. \quad (2.52)$$

A transformação  $T$  é obtida, explicitamente, expandindo-se as funções  $|\Psi\rangle$  e  $|\Phi\rangle$  respectivamente em funções parciais  $|\psi_i\rangle$  relativas a todos os elétrons e obtida para cada átomo do sistema, e a função mais suave  $|\phi_i\rangle$  que é igual a  $|\psi_i\rangle$  para  $r > r_c$ . O índice geral  $i$  designa o sítio  $\vec{R}_i$ , os números quânticos magnético  $m$  e angular  $l$  e a energia de referência

$\varepsilon_i$ . Estas funções parciais também estão relacionadas pela transformação  $|\phi_i\rangle = T|\psi_i\rangle$ . Estas expansões são dadas por:

$$\begin{aligned} |\Psi\rangle &= \sum_i c_i |\psi_i\rangle \\ |\Phi\rangle &= \sum_i c_i |\phi_i\rangle, \end{aligned} \quad (2.53)$$

nas quais os coeficientes  $c_i$  são os mesmos nas duas expansões, devido à relação de transformação  $T$  entre as funções parciais. Assumindo  $T$  como uma transformação linear, os coeficientes  $c_i$  têm que ser funcionais lineares da pseudofunção. Além disso, como a transformação atua apenas na região próxima aos núcleos, o coeficiente das expansões  $c_i$  é dado em função dos projetores  $|p_i\rangle$  (que já foram expostos na seção anterior), existindo um para cada função parcial:

$$c_i = \langle p_i | \Phi \rangle, \quad (2.54)$$

satisfazendo a condição  $\sum_i |\phi_i\rangle \langle p_i| = 1$ . Desta forma, a transformação  $T$  é definida de acordo com a pseudofunção da seguinte forma:

$$\begin{aligned} |\Psi\rangle &= |\Phi\rangle + \sum_i (|\psi_i\rangle - |\phi_i\rangle) \langle p_i | \Phi \rangle \\ \Rightarrow T &= 1 + \sum_i (|\psi_i\rangle - |\phi_i\rangle) \langle p_i|. \end{aligned} \quad (2.55)$$

A função de onda real é dada portanto como uma soma de três termos, sendo que os dois últimos servem para recuperar o comportamento da função verdadeira (seus nodos) na região próxima aos núcleos. Eles anulam a pseudofunção no sítio (terceiro termo), ao mesmo tempo em que adicionam o comportamento correto (segundo termo).

A separação em três termos é um princípio básico do método *PAW*, sendo aplicado a outras grandezas como a densidade de carga, energia cinética, energia de troca e correlação, energia de Hartree, forças, etc. Esta abordagem fica mais clara se calcularmos, explicitamente, o operador genérico  $\tilde{A}$  a partir de (2.52) e (2.55) :

$$\tilde{A} = A + \sum_{i,j} |p_i\rangle \langle \psi_i| A |\psi_i\rangle \langle p_i| - \sum_{i,j} |p_i\rangle \langle \phi_i| A |\phi_i\rangle \langle p_i|. \quad (2.56)$$

A partir da definição acima, podemos calcular a densidade carga ( $A = |\vec{r}\rangle \langle \vec{r}|$ ) neste formalismo de maneira direta:

$$\begin{aligned} n(\vec{r}) &= \sum_\nu \{ f_\nu \langle \Phi_\nu | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \Phi_\nu \rangle + \sum_{i,j} \langle \Phi_\nu | p_i \rangle \langle \psi_i | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \psi_i \rangle \langle p_i | \Phi_\nu \rangle \\ &\quad - \sum_{i,j} \langle \Phi_\nu | p_i \rangle \langle \phi_i | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \phi_i \rangle \langle p_i | \Phi_\nu \rangle \} = \tilde{n}(\vec{r}) + n^1(\vec{r}) - \tilde{n}^1(\vec{r}), \end{aligned} \quad (2.57)$$

com  $f_\nu$  sendo a ocupação do nível  $\nu$ . Observamos que a densidade é dada como uma soma de três termos. Se realizarmos a soma em  $\nu$  somente sobre os estados de valência, temos que  $n$  será a densidade de elétrons de valência. Este é o primeiro passo no sentido

de realizarmos a aproximação de caroço congelado. Em seguida, definimos as densidades de carga de caroço congelado de todos os elétrons,  $n_c$ , a densidade parcial de caroço congelado,  $\tilde{n}_c$ , que é igual a  $n_c$  para  $r > r_c$ , a densidade de caroço que inclui a densidade do núcleo  $n_{Zc}$ , e finalmente sua equivalente pseudo  $\tilde{n}_{Zc}$ .

Podemos então definir a energia total no formalismo *PAW*, sendo esta dada como  $E = \tilde{E} + E^1 - \tilde{E}^1$ , com os três termos definidos da seguinte forma:

$$\tilde{E} = \sum_{\nu} f_{\nu} \langle \Phi_{\nu} | T | \Phi_{\nu} \rangle + E_{TC}[\tilde{n} + \hat{n} + \tilde{n}_c] + E_H[\tilde{n} + \hat{n}] + \int V_H[\tilde{n}_{Zc}](\tilde{n}(\vec{r}) + \hat{n}(\vec{r})) d^3r + U(\vec{R}, Z_{ion}), \quad (2.58)$$

$$E^1 = \sum_{\vec{R}} \left\{ \sum_{i,j} \rho_{ij} \langle \psi_i | T | \psi_i \rangle + E_{TC}[n^1 + n_c] + E_H[n^1] + \int_{\Omega_{r_c}} V_H[n_{Zc}] n^1(\vec{r}) d^3r \right\}, \quad (2.59)$$

$$\tilde{E}^1 = \sum_{\vec{R}} \left\{ \sum_{i,j} \rho_{ij} \langle \phi_i | T | \phi_i \rangle + E_{TC}[\tilde{n}^1 + \hat{n} + \tilde{n}_c] + E_H[\tilde{n}^1 + \hat{n}] + \int_{\Omega_{r_c}} V_H[\tilde{n}_{Zc}](\tilde{n}^1(\vec{r}) + \hat{n}(\vec{r})) d^3r \right\}, \quad (2.60)$$

com  $\rho_{ij}$  sendo definido de forma análoga a seção anterior ( $\rho_{ij} = \sum_{\nu} f_{\nu} \langle \Phi_{\nu} | p_i \rangle \langle p_j | \Phi_{\nu} \rangle$ ). O termo  $\tilde{E}$  é calculado com um conjunto (*grid*) regular de pontos, sendo este funcional avaliado por uma expansão padrão em ondas planas. Temos, somada a este termo, uma densidade adicional  $\hat{n}$  que leva em conta a norma incorreta da pseudofunção de onda. Este procedimento é bastante similar ao caso da seção passada. O termo  $U(\vec{R}, Z_{ion})$  representa a energia de interação entre núcleos. Já os termos  $\tilde{E}^1$  e  $E^1$  corrigem a diferença entre a pseudofunção e a função relativa a todos os elétrons e são calculados num conjunto radial de pontos centrado em cada átomo. A energia KS é avaliada com o uso das bases  $\{|\phi_i\rangle\}$  e  $\{|\psi_i\rangle\}$ . Ressaltamos ainda que, como  $\hat{n}$  é somado também a  $\tilde{E}^1$ , existe uma subtração de modo que esta densidade não tem influência para a energia total do sistema. Um outro ponto importante é que, a densidade de caroço  $\tilde{n}_{Zc}$  não entra no cálculo explicitamente mas através do pseudopotencial iônico  $V_H[\tilde{n}_{Zc}]$ , sendo este chamado na prática de potencial *PAW* relativo a um átomo de referência. Nas integrais, por meio deste potencial é descrita a interação dos elétrons de valência com os elétrons do caroço, em conjunto com o núcleo.

Dada, então, a expressão para a energia total, o operador Hamiltoniano pode ser obtido como sua derivada com relação ao operador densidade  $\rho = \sum_{\nu} f_{\nu} |\Psi_{\nu}\rangle \langle \Psi_{\nu}|$ . Isto pode ser verificado usando o fato de que o valor médio de um operador  $A$  é dado por  $\langle A \rangle = Tr[A\rho]$ , ou seja, pelo traço do produto entre o operador de uma partícula,  $A$ , e a matriz densidade:

$$\frac{\partial E}{\partial \rho} = \frac{\partial Tr[T\rho]}{\partial \rho} + \int d^3r \frac{\partial E}{\partial n(\vec{r})} \frac{\partial Tr[|\vec{r}\rangle \langle \vec{r}| \rho]}{\partial \rho} = T + V = H, \quad (2.61)$$

com o potencial  $V(\vec{r}) = |\vec{r}\rangle \frac{\partial E}{\partial n(\vec{r})} \langle \vec{r}|$ . No entanto, na formulação *PAW* o parâmetro variacional é a pseudofunção  $|\Phi_\nu\rangle$ , o que implica também no uso de um pseudo Hamiltoniano  $\tilde{H}$ . Ele é obtido pela derivada com relação ao pseudo operador densidade  $\tilde{\rho} = \sum_\nu f_\nu |\Phi_\nu\rangle \langle \Phi_\nu|$ . Esta variação pode ser feita diretamente para alguns termos de  $E$ , mas existem outros termos que dependem de  $\tilde{\rho}$  de maneira indireta, via a pseudodensidade  $\tilde{n}$  ou via o termo  $\rho_{ij}$ . Desta forma, tratando estas três contribuições separadamente, temos uma expressão geral dada por:

$$\tilde{H} = \frac{\partial E}{\partial \tilde{\rho}} + \int \frac{\delta E}{\delta \tilde{n}(\vec{r})} \frac{\partial \tilde{n}(\vec{r})}{\partial \tilde{\rho}} d^3r + \sum_{i,j} \frac{\partial E}{\partial \rho_{ij}} \frac{\partial \rho_{ij}}{\partial \tilde{\rho}}. \quad (2.62)$$

Aplicando a expressão descrita acima à energia total  $E$ , ou seja, a soma das equações (2.58), (2.59) e (2.60), obtemos uma expressão simples e elegante para a pseudo Hamiltoniana:

$$\tilde{H} = T + V_{ef} + \sum_{i,j} |p_i\rangle (\tilde{D}_{ij} + D_{ij}^1 - \tilde{D}_{ij}^1) \langle p_j|, \quad (2.63)$$

com os termos  $D_{ij}^1$  e  $\tilde{D}_{ij}^1$  sendo calculados nas regiões próximas aos núcleos (conjunto radial de pontos centrado em cada átomo). Eles são diretamente responsáveis pelo restabelecimento da forma correta da função de onda nesta região. As expressões para  $\tilde{D}_{ij}$ ,  $D_{ij}^1$ ,  $\tilde{D}_{ij}^1$  e o potencial efetivo  $V_{ef}$ , bem como o desenvolvimento para se chegar a (2.63) são mostrados no Apêndice A.

Destacamos por último que, na prática, no uso do código *VASP*, a única mudança do método US para o *PAW* é que, ao invés de utilizarmos os pseudopotenciais ultra-suaves, o cálculo é realizado com os potenciais *PAW*, sendo que estes últimos oferecem uma maior precisão para o cálculo. Isto ocorre por duas razões: (i) os raios de corte são menores do que no caso dos pseudopotenciais ultra-suaves, e (ii) os potenciais *PAW* reconstroem a exata função de onda de valência, com todos os nós na região de caroço. Obviamente se o raio de corte do potencial *PAW* é menor, as energias requeridas na expansão serão maiores, e conseqüentemente, a base de ondas planas também. Na prática, porém, o custo computacional não é muito diferente entre um método e outro.

## 2.5 Métodos estatísticos desenvolvidos para o estudo das ligas quaternárias

### 2.5.1 Abordagem do Método Monte Carlo para tratamento de ligas quaternárias

Nesta seção, desenvolvemos uma abordagem de método Monte Carlo para obtenção das propriedades termodinâmicas de ligas quaternárias. Ou seja, nosso objetivo é o de se obter a distribuição termodinamicamente estável dos átomos para a liga, dada

uma determinada temperatura, e verificar se ela é aleatória (caso desejado para que o sistema apresente propriedades de liga), se existe a separação de alguma fase ou se existe o ordenamento dos átomos em uma determinada estrutura. Na liga quaternária (ou pseudoternária)  $A_xB_yC_{1-x-y}D$ , os átomos A, B, e C podem ocupar os sítios da rede de inúmeras maneiras diferentes. A realização do Método Monte Carlo neste sistema exige, em princípio, a amostragem de  $3^N$  possíveis configurações de disposição dos átomos A, B e C em  $N$  sítios, onde  $N$  é cerca de  $10^4$ . Obviamente, esta enorme quantidade de cálculos de primeiros princípios que devem ser efetuados, para um sistema com este tamanho, não é uma tarefa viável atualmente. Logo, precisamos de um método que descreva qualquer arranjo de muitos átomos em termos de arranjos com poucos átomos, que são factíveis de se calcular. O método tradicional de se executar esta tarefa é através da expansão em *clusters*. No caso de ligas ternárias (utilizamos esta definição para uma liga do tipo  $A_xB_{1-x}C$ ), este método atingiu um alto grau de sofisticação [69–71]. No caso da liga quaternária, embora esta abordagem esteja bem desenvolvida [72], ela é muito difícil de ser aplicada na prática.

Neste trabalho, ao invés da expansão em *clusters*, desenvolvemos uma abordagem diferente. Em particular, estudamos a liga quaternária genérica  $A_xB_yC_{1-x-y}D$  que se cristaliza na estrutura zinblende, na qual os átomos A, B e C ocupam uma sub-rede e o átomo D ocupa a outra sub-rede. No entanto, ressaltamos que a idéia básica deste método pode ser aplicada a outras estruturas. Além disso, observamos que não consideramos o efeito de tensionamento nestes sistemas, o que significa que não existe nenhum vínculo para as constantes de rede. Mas, é importante ressaltar que este efeito não é muito relevante para ligas quaternárias, ao contrário das ligas menos complexas. Isto ocorre porque a principal razão deste sistema ser usado é o de se conseguir heteroestruturas sem descasamento de constante de rede, em que o tensionamento na interface entre diferentes camadas é evitado.

Nós consideramos todos os arranjos dos átomos A, B e C (que nos cálculos serão os átomos de Al, Ga e In) numa rede periódica cúbica de face centrada com vetores  $(0aa)$ ,  $(a0a)$  e  $(aa0)$  que têm o dobro do tamanho dos vetores primitivos desta rede, que são:  $(0\frac{a}{2}\frac{a}{2})$ ,  $(\frac{a}{2}0\frac{a}{2})$  e  $(\frac{a}{2}\frac{a}{2}0)$ . Logo, a célula definida por estes vetores possui 8 sítios, com 6561 ( $3^8$ ) possibilidades de arranjar os 3 átomos. Esta célula, que é um hexaedro (cubo alongado na direção da diagonal), está mostrada na Figura 2.1, e se constitui na super-célula que utilizamos para os cálculos de primeiros princípios.

Na Figura 2.1, ainda são definidas as 8 posições de cátions que serão utilizadas para gerar todas as configurações com os átomos A, B e C. Podemos, antes de prosseguirmos, realizar uma estimativa inicial a respeito da quantidade de cálculos necessários para se obter a descrição do sistema. Se assumirmos 8 cálculos para cada uma destas configurações (para minimização da constante de rede) chegamos à aproximadamente 50000 cálculos de primeiros princípios, o que continua sendo uma tarefa inviável. No entanto, na maioria, os arranjos podem ser relacionados pelas operações de rotação-inversão do

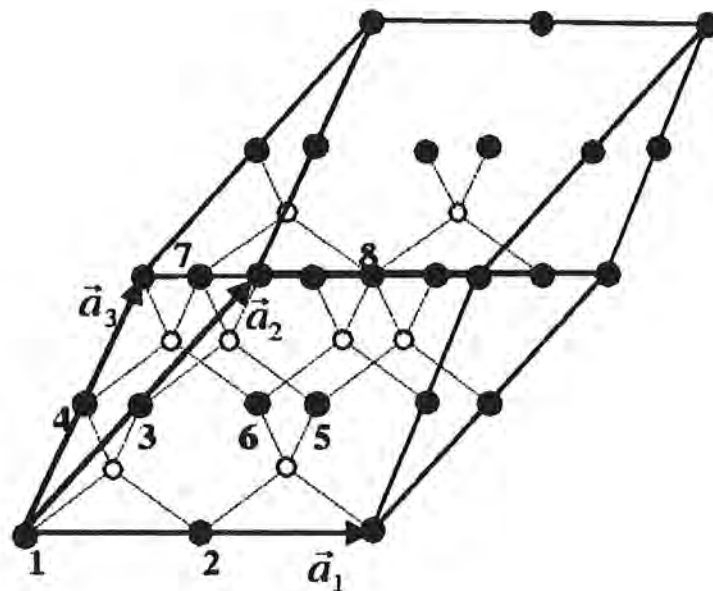


Figura 2.1: A célula unitária hexaédrica, com as respectivas 8 posições numeradas 1,2,3...,8 para os cátions.  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  e  $\vec{a}_3$  são os vetores primitivos.

grupo de simetria pontual  $T_d$  (que é o grupo regular do tetraedro) e por translações da rede cúbica de face centrada. Agrupando os arranjos relacionados por simetria obtemos 141 configurações não equivalentes. Ou seja, temos que realizar 141 cálculos de primeiros princípios (aproximadamente 1100 cálculos com a minimização da constante de rede) para uma completa descrição da liga com esta abordagem.

A célula de 8 átomos é um hexaedro que pode ser qualquer um dos 4 listados na Tabela 2.1, sendo mostrada na Figura 2.2. Os sítios dos 4 hexaedros podem ser relacionados por translações na rede cúbica de face centrada com vetores unitários  $(0aa)$ ,  $(a0a)$  e  $(aa0)$ . Para definirmos precisamente qualquer configuração dos átomos A, B e C nas oito posições do hexaedro, representaremos qualquer arranjo de átomos pelos chamados "números ternários". Com esta abordagem, temos que cada uma das 8 posições na célula é representada por uma potência na base 3 (de  $3^0$  até  $3^7$ ), e o tipo de átomo pelos números 0 (A), 1 (B) ou 2 (C), com o número ternário dado pelo produto dos respectivos valores de átomos pelos sítios correspondentes, e a seguinte soma destes produtos nos 8 sítios. Para melhor compreensão, consideremos, por exemplo, a configuração em que os 8 sítios

da célula hexaédrica são ocupados pelos átomos C, A, B, C, C, B, A, e B que na nossa notação, corresponde aos números 2, 0, 1, 2, 2, 1, 0, e 1 respectivamente. Cada sítio da célula corresponde a uma potência da base 3, de forma que os sítios 1, 2, 3 ...,8 correspondem a  $3^7, 3^6, 3^5, \dots, 3^0$ . Logo a configuração do exemplo possui o número ternário  $2 \times 3^7 + 0 \times 3^6 + 1 \times 3^5 + 2 \times 3^4 + 2 \times 3^3 + 1 \times 3^2 + 0 \times 3^1 + 1 \times 3^0 = 20122101_3 = 4843$ . Temos, então, que o equivalente a dizer que temos 141 classes de configurações nesta notação numérica, é dizer que existem apenas 141 números ternários não relacionados por operações de simetria.

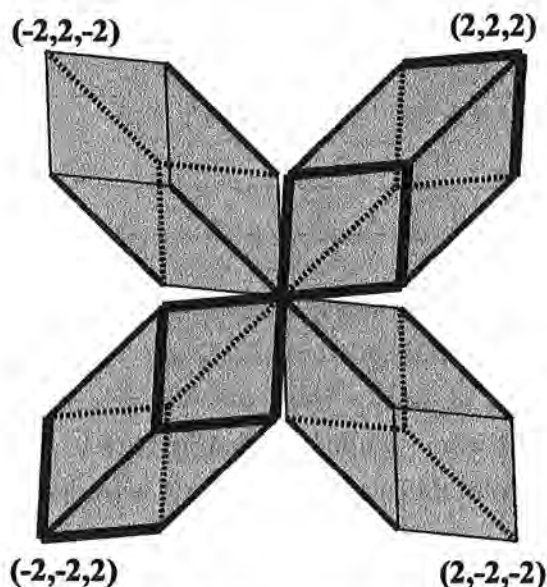


Figura 2.2: Projeção (001) dos 4 hexaedros associados a cada sítio. Os hexaedros são um pouco deformados para melhor visualização. As linhas mais grossas "sobem" na direção (001), enquanto as linhas mais finas "descem". As linhas grossas intermediárias são perpendiculares a (011). As linhas pontilhadas estão atrás das faces superiores do hexaedro.

A Tabela 2.2 lista as configurações dos átomos 0, 1 e 2 numa célula de  $N$  sítios, que possuem os maiores grupos espaciais. As configurações são ordenadas por tamanho dos seus grupos espaciais  $\left(\frac{\text{tamanho de } T_d \otimes fcc}{\text{tamanho do grupo espacial}}\right)$ . Muitas configurações na Tabela 2.2 são super-redes, sendo indicadas na segunda coluna da Tabela, e outras são arranjos relacionados por simetria na célula hexaédrica, sendo estas últimas indicadas na Tabela pelos números ternários correspondentes na última coluna. Na quarta coluna, indicamos o nome da configuração, quando esta é conhecida. Para as configurações que não são obtidas a partir apenas das 8 posições da célula hexaédrica, indicamos a sua combinação em termos de arranjos que são expressos pelos respectivos números ternários.

A definição da energia da célula Monte Carlo é feita em várias etapas. Dada a energia total relativa às 141 classes (que já foram calculadas previamente), para cada "número ternário"  $t$ , no intervalo  $0 \leq t \leq 3^8 - 1$  nós sabemos a que classe ele pertence. Logo, temos o conhecimento da relação energia-"número ternário"  $e(t)$ . Em seguida, assumimos que a energia total da célula Monte Carlo é a soma das energias de todos os sítios, calculada

Tabela 2.1: Quatro possíveis escolhas para bases da célula de 8 átomos (hexaedro). A constante de rede é tomada como  $a = 2$ . Os sítios na mesma vertical são relacionados pelas combinações dos vetores de translação (022), (202), ou (220). Por exemplo, se uma configuração em que os sítios são ocupados pelos átomos 0, 1, ou 2 é 20122101, então ela é representada pelo número ternário  $2 \times 3^7 + 0 \times 3^6 + 1 \times 3^5 + 2 \times 3^4 + 2 \times 3^3 + 1 \times 3^2 + 0 \times 3^1 + 1 \times 3^0 = 20122101_3 = 4843$ .

Base	Sítios							
	Sítio 1	Sítio 2	Sítio 3	Sítio 4	Sítio 5	Sítio 6	Sítio 7	Sítio 8
1	(0,0,0)	(0,1,1)	(1,0,1)	(1,1,0)	(2,1,1)	(1,2,1)	(1,1,2)	(2,2,2)
2	(0,0,0)	(0,-1,-1)	(1,-2,-1)	(1,-1,-2)	(2,-1,-1)	(1,0,-1)	(1,-1,0)	(2,-2,-2)
3	(0,0,0)	(-2,1,-1)	(-1,0,-1)	(-1,1,-2)	(0,1,-1)	(-1,2,-1)	(-1,1,0)	(-2,2,-2)
4	(0,0,0)	(-2,-1,1)	(-1,-2,1)	(-1,-1,0)	(0,-1,1)	(-1,0,1)	(-1,-1,2)	(-2,-2,2)
	$3^7$	$3^6$	$3^5$	$3^4$	$3^3$	$3^2$	$3^1$	$3^0$

como sendo a média das energias para os 4 hexaedros listados na Tabela 2.1. Em outras palavras, dado um arranjo dos átomos na célula Monte Carlo, nós sabemos o "número ternário" para cada um dos 4 hexaedros centrados em cada sítio. Se definirmos  $t(n, i)$ , com  $1 \leq n \leq N$  e  $1 \leq i \leq 4$ , como sendo o "ternário" para o  $i$ -ésimo hexaedro centrado no sítio  $n$ , então a energia total da célula Monte Carlo será dada por:

$$E = \frac{1}{4} \sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^4 e[t(n, i)]. \quad (2.64)$$

Para se verificar a qualidade da expansão acima, o conjunto das 141 classes é então utilizado para se obter as energias totais de um outro conjunto de estruturas periódicas. Estes valores são comparados com a energia total destas estruturas, explicitamente, calculadas pelo mesmo método de estrutura eletrônica. Na Tabela 2.3, apresentamos a energia das configurações diretamente calculadas com *LDA* e a energia prevista pela equação (2.64) para algumas estruturas ordenadas de nitretos. Notamos que, o máximo erro que temos é de 0,03 eV/cátion, que é muito pequeno considerando nossos objetivos.

A equação (2.64) é, então, usada para fazer as "corridas" do método Monte Carlo. Isto é feito da forma como se segue. Temos que o hexaedro  $(n, i)$ , que significa o  $i$ -ésimo hexaedro do sítio  $n$ , contém o sítio  $l$  em que o átomo foi mudado ( $(n, i) \supset l$ ). Computamos, então, o novo número ternário  $t(n, i)'$ . A energia de excitação é dada por:

$$\Delta E|_l = \frac{1}{4} \sum_{\substack{n, i \\ (n, i) \supset l}} e[t(n, i)'] - e[t(n, i)]. \quad (2.65)$$

Observamos que existem  $4 \times 8 = 32$  hexaedros que contém o sítio que foi mudado. Nós usamos o método algoritmo padrão de Metrópolis [74] para as trocas entre os átomos nos sítios, as quais realizamos só na primeira vizinhança de cada sítio. Este algoritmo define da seguinte maneira a probabilidade de troca:



Tabela 2.2: Configurações de alta simetria de átomos A, B, e C numa rede cúbica de face centrada, com estrutura zinblende. As configurações de mais alta simetria são arranjadas na célula unitária hexaédrica e são caracterizadas pelos "números ternários". (ver Tabela 2.1). Cada "número ternário" típico esta representando classes com a mesma simetria mas com composições diferentes. Por exemplo, o ternário  $10000001_3$  também representa as classes  $20000002_3$ ,  $12222221_3$ ,  $21111112_3$ ,  $01111110_3$ , e  $02222220_3$  ( $L1_2$ ). Muitas configurações de alta simetria são super-redes com vetores definidos e repetem padrões de planos. Os nomes das configurações, quando conhecidos, seguem aqueles da Ref. [73]. As configurações não correspondentes a números ternários, que não são arranjos da célula hexaédrica, podem ser expandidas em termos dos "números ternários".

$\frac{\text{tamanho do } T_d \otimes fcc}{\text{tamanho grupo espacial}}$	Ternário típico	Super-rede	nome	expansão
1	$11111111_3$		fcc	
4	$10000001_3$		$L1_2$	
6	$10100101_3$	(0 0 1) [BA]	$L1_0$	
8	$11100010_3$	(1 1 1) [BA]	$L1_1$	
8	$10000000_3$		D1	
8	$11110000_3$		D4	
8	$20000001_3$			
9		(0 0 1) [BAA]	$\beta 1$	$\frac{2}{3}11000000_3 + \frac{1}{3}11001001_3$
12		(1 1 1) [BAA]	$\alpha 1$	$\frac{1}{4}00000000_3 + \frac{1}{6}11100000_3$ $+ \frac{1}{12}10000001_3 + \frac{1}{2}11100010_3$
12		(1 1 1) [CBA]		$\frac{1}{4}11100010_3 + \frac{1}{4}22200020_3$ $+ \frac{1}{4}22211121_3 + \frac{1}{12}22210010_3$ $+ \frac{1}{12}00021121_3 + \frac{1}{12}11102202_3$
12		(0 0 1) [BAAA]	Z1	$\frac{1}{4}00000000_3 + \frac{1}{2}11000000_3$ $+ \frac{1}{4}11001001_3$
12		(0 0 1) [BBAA]	Z2	$\frac{1}{2}11000000_3 + \frac{1}{2}00111111_3$
12		(0 0 1) [CABA]		$\frac{1}{4}11001001_3 + \frac{1}{4}22002002_3$ $+ \frac{1}{2}22001001_3$

Tabela 2.3: Teste da expansão da Eq. (2.64) para o cálculo da energia total do conjunto de estruturas básicas periódicas. Este resultado é comparado com os valores diretamente calculados. A quarta coluna mostra a diferença por átomo átomo entre os dois casos.

Estrutura	Eq. 2.64 (eV/átomo)	Cálculo <i>LDA</i> (eV/átomo)	Diferença (meV/átomo)
$\beta 1$ -AlGaGa	-7,4090	-7,4101	1,0170
$\beta 1$ -AlInIn	-6,7897	-6,7984	8,6874
$\beta 1$ -GaAlAl	-7,8060	-7,8065	0,5340
$\beta 1$ -GaInIn	-6,4048	-6,4110	6,2137
$\beta 1$ -InAlAl	-7,4596	-7,4764	16,8020
$\beta 1$ -InGaGa	-6,6797	-6,6926	12,9240
$\alpha 1$ -AlGaGa	-7,4084	-7,4073	1,1105
$\alpha 1$ -AlInIn	-6,7778	-6,7495	28,2460
$\alpha 1$ -GaAlAl	-7,8052	-7,8038	1,3588
$\alpha 1$ -GaInIn	-6,3998	-6,3836	16,2221
$\alpha 1$ -InAlAl	-7,4524	-7,4232	29,1951
$\alpha 1$ -InGaGa	-6,6784	-6,6613	17,1001
Z1-AlGaGaGa	-7,3103	-7,3100	0,3207
Z1-AlInInIn	-6,6355	-6,6367	1,1853
Z1-GaAlAlAl	-7,9055	-7,9057	0,1687
Z1-GaInInIn	-6,3468	-6,3479	1,0624
Z1-InAlAlAl	-7,6458	-7,6524	6,6274
Z1-InGaGaGa	-6,7633	-6,7699	6,5586
Z2-AlAlGaGa	-7,6071	-7,6076	4,4163
Z2-AlAlInIn	-7,1197	-7,1285	8,8106
Z2-GaGaInIn	-6,5409	-6,5474	6,5031

$$\begin{cases} W_{t-t'} = 1 & \text{se } \Delta E|_l < 0 \\ W_{t-t'} = \exp\left(-\frac{\Delta E|_l}{k_B T}\right) & \text{se } \Delta E|_l > 0, \end{cases} \quad (2.66)$$

sendo  $W_{t-t'}$  a probabilidade de transição da configuração com números ternários  $t$  para a configuração com números ternários  $t'$ . Ou seja, a cada mudança da posição de dois átomos entre si, nos sítios  $l$  e  $m$ , é calculada a diferença de energia devida à mudança do "número ternário" em cada hexaedro de acordo com a equação (2.65). Se a diferença é negativa (a energia total do sistema diminuiu), a troca é aceita. Mas, se a diferença é positiva (a energia total do sistema aumentou) a troca pode ser aceita ou não, dependendo de uma probabilidade de aceitação dada por  $\exp\left(-\frac{\Delta E|_l}{k_B T}\right)$ . No processo, as composições  $x$  e  $y$  são mantidas constantes. A mudança do átomo de um sítio, implica na mudança de 32 hexaedros. Para comparação, temos que utilizando a simples expansão em *clusters* com a abordagem da energia de figuras como pares, triângulos e tetraedros entre átomos vizinhos, a mudança de um átomo implicaria no cálculo de *spins* de  $12+24+8=44$  figuras. Logo, esta versão de Monte Carlo é ao mesmo tempo rápida e fácil de ser programada.

## 2.5.2 Método da Aproximação Quase-Química Generalizada (GQCA) estendido a ligas quaternárias

Nesta seção estenderemos o modelo da Aproximação Quase-Química Generalizada (*Generalized Quasi-Chemical Approach-GQCA*) [56] para o caso das ligas quaternárias do tipo  $A_x B_y C_{1-x-y} D$ . Este é o modelo que adotamos para obter as propriedades estruturais e eletrônicas das ligas quaternárias AlGaInN, AlGaInP e AlGaInAs. Para o cálculo destas propriedades, este método assume que a distribuição dos átomos A, B e C é homogênea. No entanto, ressaltamos ainda que também é possível se obter as propriedades termodinâmicas desta liga com o modelo *GQCA*, embora não tenhamos realizado esta análise.

No método *GQCA* ao invés de considerarmos apenas interações entre pseudo-pares de átomos como no modelo da Solução Estritamente Regular [56] que o precede, compomos a liga por um conjunto de aglomerados (*clusters*). Desta forma, já que os aglomerados possuem vários átomos, são consideradas interações que vão muito além da interação entre pares, as quais inclusive envolvem os três cátions (Al, Ga e In nos sistemas que estudamos), que formam a liga, ao mesmo tempo. Isto faz com que o modelo se aproxime mais da situação real, sendo muito mais rigoroso do que os modelos utilizados anteriormente a ele. A teoria deste método é desenvolvida a seguir.

A liga quaternária  $A_x B_y C_{1-x-y} D$  é composta por um conjunto de  $M$  aglomerados independentes de  $2n$  átomos e de  $J$  tipos diferentes. Temos  $M_j$  aglomerados do tipo  $j$  com  $n_j$  átomos A,  $m_j$  átomos do tipo B e  $(n - n_j - m_j)$  átomos do tipo C, de tal forma que  $M = \sum_{j=1}^J M_j$ . Associamos a cada aglomerado  $j$  a probabilidade dada por :

$$x_j = \frac{M_j}{M}. \quad (2.67)$$

O número total de sítios na sub-rede dos cátions é dado por :

$$N = nM = N_A + N_B + N_C = xN + yN + (1 - x - y)N. \quad (2.68)$$

Para que uma dada composição  $(x, y)$  seja obtida, é preciso que o conjunto de probabilidades  $x_j$  obedeça os seguintes vínculos :

$$\sum_{j=1}^J x_j = 1, \quad (2.69)$$

$$nx = \sum_{j=1}^J x_j n_j, \quad (2.70)$$

$$ny = \sum_{j=1}^J x_j m_j. \quad (2.71)$$

De acordo com o método proposto por Connolly e Willians [75], os vínculos (2.70) e (2.71) podem ser interpretados como o caso especial de uma representação de média configuracional. Desta forma, a dependência com a composição (e, em geral também com a temperatura) de uma dada propriedade  $P$  (como constante de rede, *bulk modulus*, e *gap* de energia, etc.) para a liga desordenada é expressa por:

$$P(x, y, T) = \sum_{j=1}^J x_j(x, y, T) P_j, \quad (2.72)$$

sendo  $P_j$  a respectiva propriedade para cada aglomerado  $j$ . Esta propriedade é possível de ser obtida pois cada aglomerado  $j$  é descrito por um cálculo de primeiros princípios de uma liga ordenada. O vínculo com o aglomerado se estabelece pois a célula-básica utilizada apresenta a mesma configuração dos átomos que definem o próprio aglomerado. Uma aproximação fundamental adotada aqui então, é que a energia de cada aglomerado independe do ambiente que o cerca. Resumidamente, o que estamos fazendo, portanto, é simular uma liga desordenada a partir de vários cálculos de ligas ordenadas.

A probabilidade de cada aglomerado  $j$  é obtida assumindo que o sistema está no estado de equilíbrio termodinâmico. A uma dada temperatura  $T$  e pressão  $P$  constantes, este estado é aquele que possui a energia livre de Gibbs  $G$  mínima ( $G = U - TS - PV$ , com  $U$  sendo a energia interna,  $S$  a entropia e  $V$  o volume do sistema). No entanto, uma aproximação adotada é a utilização da energia livre de Helmholtz  $F$  ( $F = U - TS$ ), ao invés de  $G$ . A diferença entre as duas grandezas ( $PV$ ) é insignificante para sólidos e líquidos em pressões normais (cerca de 1 atmosfera). Nesta formulação, a energia interna  $U$  é escrita como função da energia de cada aglomerado  $\varepsilon_j$  :

$$U(x, y, T) = \sum_{j=1}^J M_j \varepsilon_j. \quad (2.73)$$

O próximo passo é o cálculo da entropia na liga. Para isto não se pode simplesmente assumir a ocupação aleatória dos átomos nos sítios, pois no modelo *GQCA* a liga tem o vínculo de ser formada por aglomerados. O que temos agora é uma fração apenas deste número total de possibilidades. O número total de estados é escrito agora como:

$$\Omega = \frac{N!}{N_A!N_B!N_C!} \frac{M!}{\prod_{j=1}^J M_j!} \prod_{j=1}^J (x_j^0)^{M_j}. \quad (2.74)$$

Os termos adicionais à distribuição aleatória ( $\frac{N!}{N_A!N_B!N_C!}$ ) representam, respectivamente, da esquerda para a direita, as degenerescências do estado formado pelo conjunto de aglomerados  $M_1, M_2, \dots, M_J$  ( $\frac{M!}{\prod_{j=1}^J M_j!}$ ) e a probabilidade de ocorrência do estado composto

por este mesmo conjunto de aglomerados ( $\prod_{j=1}^J (x_j^0)^{M_j}$ ). A variável  $x_j^0$  é a probabilidade *a priori* de ocorrência do aglomerado  $j$ , considerando a liga totalmente aleatória, sendo dada por :

$$x_j^0 = g_j x^{n_j} y^{m_j} (1 - x - y)^{n - n_j - m_j}, \quad (2.75)$$

sendo  $g_j$  a degenerescência do aglomerado do tipo  $j$ . Assim, a entropia  $S$  pode ser calculada facilmente com um pequeno trabalho algébrico, usando a definição padrão  $S = k_B \ln \Omega$ , com  $k_B$  sendo a constante de Boltzman. Utilizando a aproximação de Stirling ( $\ln N! \simeq \ln N - N$ ) obtemos :

$$S(x, y, T) = -Nk_B [x \ln x + y \ln y + (1 - x - y) \ln(1 - x - y) + M \sum_{j=1}^J x_j \ln \frac{x_j}{x_j^0}]. \quad (2.76)$$

Como vemos na equação (2.76), a entropia não depende mais só da composição, como ocorre no modelo da solução estritamente regular [56], mas também da probabilidade associada à cada aglomerado.

Temos, então, a expressão final para o cálculo da energia livre  $F$ , mas dependente da probabilidade de cada aglomerado  $x_j$ . A questão fundamental que se apresenta agora é de como se calcular  $x_j$ . No método, isto é feito através de um cálculo variacional. O conjunto de probabilidades  $x_j$  é aquele que minimiza a energia livre de Helmholtz  $F$ , impondo os vínculos (2.69), (2.70) e (2.71). Resolvemos então a seguinte equação:

$$\frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \frac{F(x, y, T)}{M} - \lambda_1 \left( \sum_{j=1}^J x_j - 1 \right) - \lambda_2 \left( \sum_{j=1}^J x_j n_j - nx \right) - \lambda_3 \left( \sum_{j=1}^J x_j m_j - ny \right) \right] = 0, \quad (2.77)$$

em que  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  e  $\lambda_3$  são os chamados multiplicadores de Lagrange, utilizados para que os vínculos sejam respeitados. Solucionando a equação (2.77), e utilizando novamente o vínculo (2.69), chegamos ao seguinte resultado para a probabilidade  $x_j$  :

$$x_j(x, y, T) = \frac{g_j(\xi_x)^{n_j}(\xi_y)^{m_j} e^{-\beta \epsilon_j}}{\sum_{j'=1}^J g_{j'}(\xi_x)^{n_{j'}}(\xi_y)^{m_{j'}} e^{-\beta \epsilon_{j'}}}, \quad (2.78)$$

sendo  $\beta = 1/k_B T$  e com  $\xi_x = \frac{x e^{\lambda_2 \beta}}{(1-x-y)}$  e  $\xi_y = \frac{y e^{\lambda_3 \beta}}{(1-x-y)}$ . Estes dois parâmetros,  $\xi_x$  e  $\xi_y$ , são obtidos pela solução do seguinte sistema de equações :

$$\sum_{j=1}^J \{ [g_j e^{-\beta \epsilon_j} (x n_j - n_j)] (\xi_x)^{n_j} (\xi_y)^{m_j} \} = 0 \quad (2.79)$$

$$\sum_{j=1}^J \{ [g_j e^{-\beta \epsilon_j} (y n_j - m_j)] (\xi_x)^{n_j} (\xi_y)^{m_j} \} = 0. \quad (2.80)$$

Resumindo, vemos que neste método a liga volumétrica (*bulk*) será composta por um conjunto de pequenas partes as quais são simuladas via cálculos de primeiros princípios. A partir desta extensão da teoria do método *GQCA* para as ligas quaternárias do tipo  $A_x B_y C_{1-x-y} D$ , os dados de entrada deste método de cálculo são basicamente a energia total e a propriedade desejada de cada aglomerado.

Na prática, a descrição das ligas é feita assumindo os aglomerados como sendo a mesma super-célula de 16 átomos (8 cátions), que foram precisamente definidos no formalismo da seção anterior do desenvolvimento do método Monte Carlo. Desta forma, conseguimos aglomerados com as seguintes composições para  $x$  ou  $y$ : 0; 0,125; 0,250; 0,375; 0,500; 0,625; 0,750; 0,875 e 1. Dada uma composição qualquer  $(x, y)$  da liga, ela será simulada a partir destes aglomerados. É importante ressaltar que apesar da liga ser composta por aglomerados que apresentam composições específicas, conseguimos simular uma liga para qualquer composição  $(x, y)$  possível.

Este modelo vai, portanto, permitir a obtenção de informações muito importantes, levando em conta os aspectos estatísticos que envolvem um sistema complexo como uma liga com uma distribuição aleatória de átomos. Como exemplo, poderemos verificar a validade da Lei de Vegard [76], a qual estabelece que a constante de rede varia linearmente com a composição da liga, e determinar a relação do *gap* com a composição, determinando o parâmetro *bowing* para as ligas a serem estudadas. Destacamos que, estes dois estudos ainda não existiam na literatura, previamente a este trabalho, para a liga quaternária AlGaInN.

## Capítulo 3

# Estudo das ligas quaternárias do tipo $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{X}$ (X=As, P ou N)

### 3.1 Introdução

As chamadas ligas semicondutoras são materiais que desempenham um papel primordial na indústria de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos. Propriedades como *gap* de energia, constante de rede, *bulk modulus* podem ser precisamente controladas nestes sistemas, tornando possível o desenvolvimento de dispositivos cada vez mais eficientes. As ligas consistem da combinação de dois ou mais elementos, o que torna possível que suas propriedades sejam intermediárias entre as propriedades dos sistemas que as constituem. As questões mais importantes que se apresentam no estudo de ligas são: (i) como suas propriedades variam com a composição dos elementos que a compõe? Este comportamento nem sempre é linear com a composição; e (ii) este sistema, a uma certa temperatura de crescimento, é estável termodinamicamente? Ou seja, se ao misturarmos os elementos teremos uma distribuição aleatória dos elementos, se haverá separação de fase ou haverá a formação de estruturas ordenadas. Nesta seção respondemos estas questões para três ligas quaternárias de grande importância: AlGaInN, AlGaInP e AlGaInAs.

Inicialmente relatamos os trabalhos da literatura a respeito da liga quaternária de nitrato  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ . Podemos dizer que, o emprego deste sistema é uma boa maneira de solucionar o problema do grande descasamento de constante de rede entre os nitretos. Por possuir um grau de liberdade a mais, é possível variar de forma independente o *gap* e a constante de rede na liga quaternária apenas ajustando sua composição. Ou seja, a princípio podemos ter heteroestruturas construídas que apresentam homogeneidade de constante de rede conjuntamente com efeitos de confinamento. Mas apesar destas características inicialmente muito interessantes, a liga quaternária AlGaInN exatamente por ser um sistema mais complexo do que as ligas ternárias, é também um sistema mais difícil de ser construído. Por exemplo, existe uma diferença de temperatura de crescimento entre os nitretos com o átomo de In e com o átomo de Al, sendo este um grande obstáculo para o crescimento desta liga quaternária. A temperatura de crescimento da liga AlGaIn

de alta qualidade pode ser maior do que  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , enquanto que a temperatura de crescimento da liga  $\text{GaInN}$  tem que ser mais baixa por causa da fraca ligação que o  $\text{In}$  possui com o  $\text{N}$ , sendo da ordem de  $700$  a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  [77]. Portanto, o primeiro desafio é conseguir uma temperatura otimizada para a liga quaternária, que não seja muito alta para garantir a incorporação de  $\text{In}$ , nem muito baixa para que a qualidade da liga não seja afetada pela baixa difusão de  $\text{Al}$  e  $\text{Ga}$  na superfície. Vários trabalhos da literatura [8, 78–80] indicam uma temperatura otimizada para o crescimento da liga quaternária entre  $750$  e  $850\text{ }^\circ\text{C}$ . No entanto, existe ainda bastante discussão a respeito. Por exemplo, o trabalho da referência [77] relata a necessidade de se crescer a liga a uma temperatura superior a  $855\text{ }^\circ\text{C}$  a fim de se suprimir emissões por níveis profundos. Em todos estes trabalhos citados, as amostras foram crescidas por Deposição por Vapor Químico de Metais Orgânicos (*Metal Organic Chemical Vapor Deposition-MOCVD*), no entanto, existem também trabalhos em que as amostras foram crescidas por *MBE*. Por exemplo, o trabalho [81] indica que a incorporação de  $\text{In}$  na liga aumentou de  $4$  para  $14,5\%$  quando a temperatura de crescimento foi baixada de  $775$  para  $665\text{ }^\circ\text{C}$ . Outro problema se refere ao grande descasamento de constante de rede dos nitretos. Por exemplo, o descasamento entre o  $\text{AlN}$  e o  $\text{InN}$  é de aproximadamente  $10\%$ . Na formação da liga quaternária, a mistura de sistemas com grande diferença de constante de rede pode gerar uma alta tensão interna, resultando na separação em fases distintas da liga em si. Estes aspectos ficarão bem claros com os estudos estrutural e termodinâmico das ligas, os quais serão mostrados nas próximas seções. Basicamente, existem dois tipos de aplicações em que a liga quaternária  $\text{AlGaInN}$  é mais empregada. Na maioria dos trabalhos da literatura, a liga  $\text{AlGaInN}$  é utilizada como o meio ativo (ou seja, a camada onde ocorre a emissão) da heteroestrutura para emissão de radiação eletromagnética na região do ultravioleta. Acredita-se que ela pode ser uma substituta promissora da liga ternária  $\text{AlGaInN}$ , normalmente utilizada para este fim. A outra utilização mais comum é como camada de barreira em dispositivos que envolvem  $\text{InGaInN}$  como região ativa. A vantagem obtida com este procedimento é a de se poder construir heteroestruturas não tensionadas e, portanto, evitar todos os problemas relacionados ao tensionamento. Estas duas aplicações serão discutidas a seguir.

A liga ternária  $\text{InGaInN}$  se constitui no meio ativo nos *LED's* e diodos *lasers (LDs)* fabricados com nitretos, formando a região do poço nestas heteroestruturas em que a barreira é formada de  $\text{GaInN}$  ou da liga ternária  $\text{AlGaInN}$ . Temos, portanto, neste caso, um grande descasamento de constante de rede entre o poço e a barreira, o que provoca um tensionamento compressivo no  $\text{InGaInN}$ . Outra característica importante associada a esta liga ternária é a baixa solubilidade de  $\text{InN}$  em  $\text{GaInN}$ , o que leva a fenômenos como a separação de fases ricas em  $\text{Ga}$  ou  $\text{In}$  ao invés da formação da liga com a composição desejada [23]. Esses aspectos mencionados podem levar a polarizações por campos piezoelétricos e localização de portadores, sendo provavelmente os efeitos responsáveis pelo comportamento óptico anômalo observado nesta liga. Neste contexto, a liga quaternária  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$  aparece como uma alternativa ao  $\text{GaInN}$  e à liga ternária  $\text{AlGaInN}$  como



barreira ao poço de InGaN, pois pode eliminar o descasamento de constante de rede entre as camadas, anulando por consequência o campo piezoelétrico que essas heteroestruturas normalmente apresentam. Além disso, o uso da liga AlGaInN também pode evitar algumas restrições no crescimento associados a questão do descasamento de constante de rede. Destacamos, em seguida, trabalhos da literatura nestes sistemas. Aumer e colaboradores [82] estudam justamente estes aspectos citados, comparando poços de  $\text{In}_{0,08}\text{Ga}_{0,92}\text{N}$  crescidos com barreiras de GaN e com a liga quaternária  $\text{Al}_{0,22}\text{Ga}_{0,65}\text{In}_{0,13}\text{N}$ . No caso do GaN como barreira, o InGaN está tensionado compressivamente. Já no caso em que a barreira é formada pela liga quaternária, utiliza-se uma composição de modo que não haja tensionamento com o InGaN e também que o *gap* da liga AlGaInN seja igual ao do GaN (3,4 eV). Segundo os autores, este valor de *gap* foi escolhido para se obter a melhor comparação possível com o caso da barreira de GaN. O resultado mais interessante obtido neste trabalho é que a intensidade de emissão quando se utiliza a liga quaternária como barreira é maior do que quando se utiliza a barreira de GaN. A explicação dos autores para este resultado se baseia no campo piezoelétrico induzido pela diferença de constante de rede e conseqüente tensionamento da estrutura. Este campo elétrico causa a separação espacial das funções envelopes de elétrons e buracos, o que reduz a força de oscilador e, portanto, a taxa de recombinação radioativa. Na liga quaternária, como não temos descasamento de constante de rede com o InGaN, este efeito é evitado. Este trabalho mostra claramente resultados que confirmam as vantagens do uso da liga quaternária AlGaInN em relação as barreiras normalmente utilizadas de GaN e AlGaIn.

Passamos, agora, para a liga quaternária como meio ativo. Recentemente, um grande desenvolvimento no estudo e aplicação dos nitretos foi alcançado. *LED's* e *LD's* na região do verde-azul formados por heteroestruturas com GaN/AlGaIn/InGaIn foram fabricados e já estão disponíveis comercialmente [7]. No entanto, não existe ainda um desenvolvimento análogo para dispositivos emissores na região do ultravioleta (UV) e, principalmente, para emissões no chamado *deep ultraviolet* (comprimentos de ondas menores que 350 nm). A demanda por esse tipo de dispositivo é grande, sendo suas possíveis aplicações muito variadas. Citamos, por exemplo, fotodetetores para radiação UV que são "cegos" a luz solar (*solar blind UV*), dispositivos para armazenagem de informação em alta densidade (por exemplo, a nova geração de *DVDs*), purificação de água, iluminação de baixo custo, utilização em bioquímica e medicina, etc.

A princípio, o AlGaIn seria o material ideal para fabricação dos dispositivos mencionados, pois poderíamos variar o *gap* de 3,4 a 6,2 eV. Mas, à medida que se aumenta a concentração de Al na liga (ou seja, vamos na direção do *deep UV*), temos como resultado materiais com qualidade cristalina muito baixa (alta densidade de defeitos). Além disso, outro aspecto negativo decorrente do emprego do AlGaIn é a limitação do número de poços quânticos na região ativa, o que limita a potência possível de ser atingida. Na literatura, observamos que para frequências mais altas na região UV, já foi demonstrado por vários grupos [83–85] *LED's* UV com AlGaIn, que apresentam pico de emissão em torno

de 350 nm. Na região do ultravioleta com curtíssimos comprimentos de onda, os problemas já mencionados tornam extremamente difícil a produção de dispositivos utilizando a liga  $\text{AlGaIn}$ . Só recentemente foi obtido o *LED* que emite a 285 nm, num trabalho de Adivarahan e colaboradores [86]. Neste contexto, a liga quaternária  $\text{AlGaInN}$  apresenta características capazes de contornar os problemas associados ao  $\text{AlGaIn}$ . Além de conseguir evitar o descasamento de constante de rede pelas suas característica intrínsecas, é possível se melhorar a qualidade cristalina do  $\text{AlGaIn}$  pela incorporação de  $\text{In}$ . Comentaremos, a seguir, trabalhos relevantes da literatura que relatam estes avanços, com os estudos e também dispositivos já realizados na região do *deep UV*. Vários trabalhos foram desenvolvidos com objetivo de se obter dispositivos na região de frequências do *UV* com comprimentos de onda mais curtos. Hirayama e colaboradores [12] fazem uma comparação entre a emissão na liga quaternária  $\text{AlGaInN}$  e na liga ternária  $\text{GaInN}$ , sendo que esta última notadamente apresenta uma alta eficiência de emissão [7]. Seus resultados mostram que a emissão na liga quaternária  $\text{In}_{0,034}\text{Al}_{0,12}\text{Ga}_{0,85}\text{N}$  de 330 nm é tão intensa quanto a de 430 nm da liga ternária  $\text{In}_{0,22}\text{Ga}_{0,78}\text{N}$ . Seguindo a mesma linha de comparação, num estudo feito agora em poços quânticos [87], o mesmo grupo observa também que a intensidade de emissão de múltiplos poços quânticos da liga  $\text{AlGaInN}$ , com emissão de banda de 320 nm, é tão forte quanto de poços quânticos baseados na liga ternária  $\text{InGaIn}$  de 410 nm. O outro aspecto interessante contido nestes trabalhos é o efeito da segregação de  $\text{In}$  observada por experiências de catodoluminescência. Os autores propõem que este efeito é o responsável pela forte emissão ultravioleta apresentada à temperatura ambiente. Este é um aspecto que será bastante discutido a partir dos nossos resultados.

Destacamos, agora, os dispositivos já realizados com bases na liga quaternária  $\text{AlGaInN}$ . Eles têm sua camada ativa formada geralmente por múltiplos poços desta mesma liga. Devido a isto, estas heteroestruturas são intensamente estudadas atualmente. Para gerar o confinamento, as heteroestruturas são crescidas com uma concentração maior de  $\text{Al}$  na camada que forma a barreira em comparação com a camada do poço. Além disso, as composições são tomadas de tal forma que as diferentes camadas estejam com o mesmo parâmetro de rede. Hirayama e colaboradores, no trabalho da referência [88], obtêm um *LED* com frequência de alta intensidade de emissão a 345 nm. A região ativa de emissão é formada pela liga quaternária  $\text{In}_{0,05}\text{Al}_{0,34}\text{Ga}_{0,61}\text{N}$ . É obtido um único pico e não se observa a emissão amarela tão característica dos nitretos [7]. Já Adivarahan e colaboradores [89] obtêm um *LED* que emite a 340 nm, utilizando múltiplos poços quânticos na região ativa, formada inteiramente pela liga quaternária  $\text{AlGaInN}$ , com barreiras de  $\text{In}_{0,02}\text{Al}_{0,15}\text{Ga}_{0,83}\text{N}$  com comprimento de 15 Å, e o poço também com 15 Å de  $\text{In}_{0,01}\text{Al}_{0,10}\text{Ga}_{0,89}\text{N}$ . Se utilizamos a Lei de Vegard [76], em que a constante de rede da liga é uma média simples das constantes de rede dos compostos binários que a formam, chegamos a um descasamento de apenas 0,02 %. Ou seja, as camadas estão sem nenhum tipo de tensão. Neste trabalho vemos também que a posição do pico para a fotolumi-

nescência (quando se incide luz na amostra) e eletroluminescência (quando se passa uma corrente elétrica pelo *LED*) estão em bom acordo. Os autores dizem que estes dados claramente mostram a viabilidade do uso da liga quaternária  $AlGaInN$  para produção de dispositivos com emissão na região do ultravioleta. Yasan e colaboradores conseguiram produzir um *LED* com um comprimento de onda de emissão ainda mais curto que os anteriores (280 nm) [10]. A região ativa é formada por múltiplos poços quânticos de  $AlGaInN$  ( $Al_{0,36}GaInN/Al_{0,32}GaInN$ , sendo que o artigo não menciona as outras composições). Os mesmos autores ainda realizaram um outro trabalho [90] em que produzem um *LED*, com comprimento de onda de 320 nm, também utilizando esta liga quaternária. Faz-se também um estudo comparativo de substratos em que são mostradas várias vantagens do  $GaN$  com relação ao substrato de safira. Como último dispositivo, destacamos o primeiro *laser* com a liga quaternária  $AlGaInN$ , construído por Nagahama e colaboradores [11]. Também é dito pelos autores que se trata do *laser* com comprimento de onda de emissão mais curto já produzido até então com os nitretos (366,4 nm). Temos apenas um poço que é formado por uma barreira inicial de 200 Å de  $Al_{0,15}In_{0,01}Ga_{0,84}N$  dopada com  $Si$ , seguido do poço de  $Al_{0,03}In_{0,03}Ga_{0,94}N$  com 75 Å e mais uma barreira com 50 Å de  $Al_{0,15}In_{0,01}Ga_{0,84}N$ . Mais recentemente, He e colaboradores [91] conseguiram fabricar um *laser* com emissão em 340 nm, com a região ativa formada de  $Al_{0,14}In_{0,01}Ga_{0,85}N$  e a barreira de  $Al_{0,18}Ga_{0,82}N$ .

Outro aspecto bastante importante a respeito desta liga é que alguns trabalhos da literatura fornecem evidências da separação de fase. Hirayama e colaboradores [12] realizam uma experiência de catodoluminescência em uma amostra da liga  $Al_{0,121}Ga_{0,845}In_{0,034}N$ . A imagem resultante é mostrada na Figura 3.1. Segundo os autores, a presença de regiões escuras e claras nesta imagem está associada a localização do par electron-buraco nas regiões de segregação de  $In$ . Outro trabalho bem interessante é o de Chen e colaboradores [13], nele é feito uma experiência de Raman em que modos de fônons podem ser identificados. Este resultado mostra dois picos no espectro em aproximadamente 700 e 750 nm, os quais os autores atribuem à existência de aglomerados (*clusters*) formados pelas ligas  $AlGaIn$  e  $InGaIn$ , respectivamente. Os resultados destas experiências são claras evidências de que a distribuição aleatória dos átomos para formar a liga não é totalmente estável.

A liga  $AlGaInP$  precedeu os nitretos como o composto do tipo III-V com o menor comprimento de onda de emissão. Seu crescimento foi conseguido com sucesso desde o começo da década dos anos 80 com as técnicas de *MOCVD* e também *MBE*. Embora os semicondutores  $GaP$  e o  $AlP$  possuam um *gap* de energia indireto, algo não desejado pois faz com que a eficiência de emissão seja baixa, o  $InP$  tem um *gap* de energia direto fazendo com que a liga quaternária  $AlGaInP$  apresente regiões de *gap* de energia direto. Particularmente, a condição de composição  $(Al_xGa_{1-x})_{0,5}In_{0,5}P$  leva esta liga a ter a mesma constante de rede do  $GaAs$ , e ao mesmo tempo um *gap* de energia direto (se a quantidade de  $Al$  não for muito alta). Estas importantes propriedades fazem com que este sistema

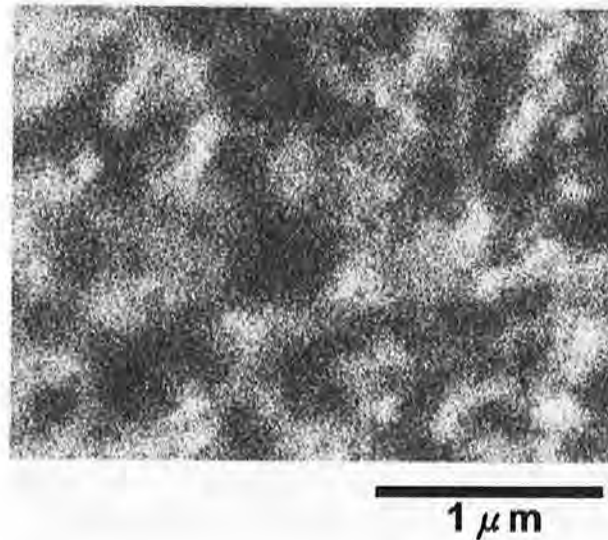


Figura 3.1: Imagem de uma experiência de catodoluminescência para a liga quaternária  $\text{Al}_{0,121}\text{Ga}_{0,845}\text{In}_{0,034}\text{N}$ , extraída da referência [12].

$\text{AlGaInP}/\text{GaAs}$  viabilize a produção de dispositivos optoeletrônicos constituídos com materiais de alta qualidade cristalina, o que leva à boa eficiência no funcionamento, e que, ao mesmo tempo, emitam luz de comprimentos de onda curtos com boa eficiência. As heteroestruturas básicas nestes dispositivos podem ser do tipo  $\text{AlGaInP}/\text{GaInP}$  em que a liga quaternária forma só a barreira ou mesmo com a liga quaternária formando a barreira e poço ( $\text{AlGaInP}/\text{AlGaInP}$ ), quando se deseja emissões com comprimentos de onda ainda mais curtos. Processos ópticos, tais como transporte e gravação de informação, são realizados a partir de dispositivos que utilizam *LDs* baseados na liga  $\text{AlGaInP}$ , que emitem em torno de 600 nm, o que permite uma maior densidade de gravação em comparação com os *lasers* de  $\text{AlGaAs}$ , com emissão em 780 nm. Este resultado possibilitou a evolução contínua da tecnologia dos discos compactos *CDs* (inicialmente baseada no sistema  $\text{AlGaAs}/\text{GaAs}$ ) para a tecnologia do *DVD* (Disco Vídeio Digital). A geração atual dos *DVDs* usa um *laser* de  $\text{AlGaInP}$  que emite no vermelho. Para diminuição do comprimento de emissão da liga quaternária  $\text{AlGaInP}$ , seria necessário se aumentar a quantidade de  $\text{AlP}$ . No entanto, existem grandes dificuldades com este procedimento pois

o aumento de Al leva a um material de baixa qualidade cristalina [92]. Além disso, existe uma transição para um *gap* de energia indireto à medida que se aumenta a quantidade de Al, já que o AlP apresenta o estado de mais baixa energia na banda de condução no ponto X. Outro problema associado a esta liga quaternária, foi a constatação da ocorrência de fases ordenadas, ou seja, regiões em que os átomos apresentam uma ordem estrutural e não estão distribuídos aleatoriamente. Através da combinação de efeitos de termodinâmica de superfície e cinética, podem existir conjuntamente com a matriz de AlGaInP, regiões que apresentam modulação na composição e também estruturas ordenadas do tipo Cu-Pt [4]. O ordenamento afeta dramaticamente as propriedades eletrônicas do material, e em particular, reduz o *gap* de energia. Como consequência, esta fase ordenada é totalmente não desejada para aplicações em dispositivos já que ela leva a comprimentos de emissão mais longos, e por causa do ordenamento não ser uniforme, leva o dispositivo a um desempenho inferior. No entanto, a geração de estruturas ordenadas pode ser suprimida por diversos meios, tais como o aumento da temperatura de crescimento [5] para acima de 700 °C, o uso de substratos não orientados, e com dopagem tipo-p [6].

Por último, destacamos a liga quaternária AlGaInAs. Ela é "casada" com o composto binário InP para a condição  $(\text{Ga}_{0,47}\text{In}_{0,53}\text{As})_z(\text{Al}_{0,48}\text{In}_{0,52}\text{As})_{1-z}$ , com  $z$  variando de 0 a 1, sendo facilmente crescida por *MBE* em todo este intervalo. Existem evidências claras que esta liga é um material estável e muito homogêneo, sendo um bom exemplo de uma perfeita solução sólida. Medidas tais como de espalhamento Raman de fonons [3] e raios X [93] não mostram evidências de separação de fase, com o material apresentado um alto grau de cristalinidade. A liga AlGaInAs vem sendo largamente aplicada em dispositivos ópticos, como emissores, guias de onda e detectores [1,2]. Isto acontece pois o intervalo do valor do *gap* de energia deste sistema coincide com a região de perda e dispersão mínimas (0,8-1,3 eV) para fibras ópticas. Além disso, é ideal para transistores de junção bipolar e transistores de efeito de campo [94]. Historicamente, este material aparece como uma alternativa a um outro sistema que era mais largamente utilizado: a liga InGaAsP. Este último sistema apresentava dois principais problemas: (i) a descontinuidade na banda de condução ser muito menor que a descontinuidade na banda de valência, evitando uma forte localização dos elétrons no material de menor *gap* de energia. Por exemplo, *lasers* com a liga AlGaInAs como barreira têm uma forte localização de portadores do poço devido a sua maior descontinuidade na banda de condução comparada com a liga InGaAsP [95], e (ii) a razão As/P ser difícil de se controlar durante o processo de crescimento. Estes problemas podem ser superados com o uso da liga AlGaInAs, que é muito mais fácil de crescer do que a liga InGaAsP já que só possui um elemento do grupo V. Ainda se comparada ao tradicional sistema envolvendo uma liga ternária de arsênio AlGaAs/GaAs, existem muitas características superiores como uma maior mobilidade eletrônica, maior descontinuidade na banda de condução, menor massa efetiva eletrônica, etc. Recentemente, uma outra abordagem no uso da liga quaternária AlGaInAs vem sendo feito, como emprego das chamadas ligas digitais [96-98]. Estes sistemas não têm

uma distribuição aleatória dos átomos e sim são formados por monocamadas de diferentes ligas depositadas sequencialmente, que podem ser ternárias ( $\text{InGaAs}/\text{InAlAs}$ ) ou binárias ( $\text{InAs}/\text{GaAs}/\text{AlAs}$ ). O material resultante é, em média, quaternário. O objetivo é a construção de estruturas *lasers*, pois evita-se o uso de células de elementos químicos adicionais, bem como mudanças na temperatura de crescimento do sistema. Este último tipo de sistema não foi estudado por nós no caso das ligas quaternárias, mas é empregado na segunda parte do trabalho envolvendo os semicondutores magnéticos diluídos.

Como foi relatado, existe um grande número de trabalhos experimentais envolvendo estas ligas quaternárias. No entanto, em termos de cálculos teóricos, o número de trabalhos é pequeno, e mesmo assim se utilizando de métodos simplificados. Num trabalho de 1983, Stringfellow [99] calcula para as ligas  $\text{AlGaInAs}$  e  $\text{AlGaInP}$  as curvas espinodais, que delimitam regiões de composição em que a liga é estável ou instável em termos de separação em fases, para várias temperaturas. O modelo utilizado neste trabalho é a Solução Estritamente Regular (SER) [56], que se baseia na interação entre pares de átomos. Esta interação é descrita, por sua vez, pelo Modelo *Delta Lattice Parameter* [99], o qual assume a aproximação de que estes parâmetros de interação dependem apenas da diferença de constante de rede dos compostos binários que formam a liga. Mais recentemente, Matsuoka [100] e Takayama e colaboradores [18], utilizando o mesmo modelo SER, calculam as curvas espinodais para a liga de nitreto  $\text{AlGaInN}$ . A diferença entre estes dois trabalhos é que a referência [18] calcula os parâmetros de interação pelo método do Campo de Força de Valência para a estrutura wurtzita. Nestes cálculos para a liga  $\text{AlGaInN}$ , são obtidos resultados que mostram grandes regiões de composição instáveis termodinamicamente. Outro trabalho prévio a se destacar é o de Shen e Fan que utilizam o método *Tight-binding* em conjunção com a Aproximação do Cristal Virtual para descrição da liga  $\text{AlGaInAs}$  [101], obtendo entre outras propriedades os comprimentos de ligação entre primeiros vizinhos e o *gap*, sendo os dois em função da composição. Neste contexto, ressaltamos que os métodos que utilizamos, os quais estão descritos no Capítulo 2, são mais rigorosos que todos os métodos dos trabalhos prévios envolvendo estas ligas quaternárias, pelas seguintes razões: (i) os aglomerados que utilizamos no cálculo fornecem uma descrição muito mais precisa das interações do que a interação entre pares do método SER, (ii) essas interações são obtidas por cálculos de Primeiros Princípios que são o estado da arte no cálculo de estrutura eletrônica, (iii) não realizamos nenhuma interpolação como o trabalho [101] utiliza para se obter os comprimentos de ligação na liga quaternária, (iv) obtemos várias propriedades (*gap* de energia, constante de rede, etc) e não só a estabilidade termodinâmica como o método SER, e (v) o método Monte Carlo permite uma descrição microscópica do processo de separação de fase.

Resumindo, temos que os resultados experimentais obtidos até o momento para a liga quaternária  $\text{AlGaInN}$  são altamente promissores em termos de suas propriedades e possíveis aplicações, mas com fortes evidências que sugerem ser um sistema muito

instável. A liga  $AlGaInP$  é a base de toda tecnologia *DVD* atualmente comercializada, mas que apresenta problemas relacionados à presença de fases ordenadas, os quais no entanto, podem ser evitados. Ressaltamos que nossa abordagem do sistema não inclui efeitos de superfície, logo, não estudaremos estes efeitos, só nos preocupando com efeitos termodinâmicos do volume (*bulk*). Já a liga  $AlGaInAs$  é um sistema muito estável. Neste Capítulo realizamos um completo estudo destes sistemas, com a obtenção: (i) das propriedades estruturais, como constante de rede e comprimentos de ligação; (ii) das propriedades termodinâmicas, pela análise da distribuição dos átomos a uma dada temperatura; e (iii) das propriedades eletrônicas, como *gap* de energia. Todas estas propriedades são dadas como função da composição da liga, sendo obtidas pela combinação de métodos de primeiros princípios e métodos estatísticos rigorosos. Na última seção discutiremos os mecanismos de emissão existentes na liga  $AlGaInN$ , que são bem controversos na literatura, e baseados em nossos resultados, propomos um modelo que explica essa emissão de maneira consistente.

### 3.2 Cálculos de Primeiros Princípios

Para a aplicação dos métodos *GQCA* e Monte Carlo nas ligas quaternárias é preciso a realização de cálculos de primeiros princípios para os 141 aglomerados já obtidos por simetria, com super-células de 16 átomos cada. A energia total de cada aglomerado é obtida pela Teoria do Funcional da Densidade [57]. Para o termo de troca e correlação usamos a aproximação da densidade local (*Local Density Approximation-LDA*), no esquema de Ceperley e Alder, na parametrização de Perdew e Zunger [60]. As integrais no espaço  $k$  são aproximadas por somas sobre  $4 \times 4 \times 4$  pontos  $k$ 's de acordo com o método Monkhorst-Pack [66]. Explicitamente, usamos o método de pseudopotenciais ultra-suaves [29], já descrito na seção 2.2, com o código VASP [30, 31]. A energia de corte  $E_{corte}$ , controla o tamanho da expansão em ondas planas da função de onda para cada ponto  $k$ . Ela estabelece que somente ondas planas que obedecem a relação

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} |\vec{K} + \vec{k}| < E_{corte}, \quad (3.1)$$

são incluídas na expansão da função de onda, com  $m_e$  sendo a massa do elétron,  $\hbar$  a constante de Planck dividida por  $2\pi$ ,  $\vec{K}$  um vetor da rede recíproca, e  $\vec{k}$  um vetor na primeira zona de Brillouin. A energia  $E_{corte}$  é de 331,5 eV para a liga  $AlGaInN$  e 313,4 eV para as ligas  $AlGaInAs$  e  $AlGaInP$ . No caso da liga  $AlGaInN$ , para cada aglomerado foi otimizada a constante de rede, com cerca de 10 pontos, o que leva a realização de aproximadamente 1500 cálculos de primeiros princípios. Já, para as ligas com  $As$  e  $P$ , usamos a aproximação da lei de Vegard [76], realizando a minimização da constante de rede para os compostos binários  $AlX$ ,  $GaX$  e  $InX$  ( $X=As$  ou  $P$ ). Mas para as três ligas quaternárias,  $AlGaInN$ ,  $AlGaInP$  e  $AlGaInAs$ , as coordenadas de todos os átomos nas supercélulas são relaxadas até a força resultante em cada átomo, que é obtida pelo método

de Hellmann-Feynman, se tornar nula. O critério para esta situação (resultante nula), foi adotado como sendo uma mudança menor que  $10^{-4}$  eV na energia total do sistema, entre duas mudanças sucessivas de posições.

### 3.3 Propriedades estruturais

Para o cálculo das propriedades estruturais utilizamos o método *GQCA*. Inicialmente, apresentamos os resultados para a liga quaternária de nitreto  $\text{AlGaInN}$ . A constante de rede, em função da composição, é obtida a partir da expressão mostrada abaixo, na qual  $a_j$  é a constante de rede relativa a cada aglomerado  $j$ .

$$a(x, y, T) = \sum_{j=1}^J x_j(x, y, T) a_j. \quad (3.2)$$

Ressaltamos, antes de analisar o resultado para a constante de rede, que no método *GQCA*, as propriedades em função da composição serão apresentadas na forma de uma superfície constituída por aproximadamente 5000 pontos. Cada ponto representa um cálculo independente, para um conjunto de probabilidades  $x_j$  relativos as composições  $x$ ,  $y$  e a temperatura  $T$  do ponto em questão. Além disso, observamos que a temperatura de crescimento provoca uma variação desprezível tanto nas propriedades estruturais quanto nas propriedades eletrônicas. Por isso, os resultados obtidos com o método *GQCA* são sempre correspondentes à temperatura fixa de 1000 K. O resultado é mostrado na Figura 3.2. Notamos que, a característica mais importante desta superfície é fato da mesma ser plana, ou seja, não precisamos de termos quadráticos para descrevê-la em um possível ajuste. Para que esta última afirmação fosse melhor verificada, efetuamos a diferença ponto a ponto entre o resultado obtido pelo método e uma interpolação linear simples ( $a(x, y) = xa_{\text{AlN}} + ya_{\text{GaN}} + (1 - x - y)a_{\text{InN}}$ ) para a liga quaternária, a partir da constante de rede dos três nitretos binários também calculados:  $a_{\text{AlN}}=4,34 \text{ \AA}$  (valor experimental:  $4,38 \text{ \AA}$  [102]),  $a_{\text{GaN}}=4,46$  (valor experimental:  $4,51 \text{ \AA}$  [102])  $\text{ \AA}$  e  $a_{\text{InN}}=4,95 \text{ \AA}$  (valor experimental:  $4,97 \text{ \AA}$  [103]). Ressaltamos que, obtemos ótima concordância com os valores experimentais para constante de rede dos nitretos binários.

Comparando o valor da diferença, com o valor obtido na interpolação linear, temos que a maior diferença é de apenas 0,06 %. Logo, como no caso das ligas ternárias, a constante de rede da liga quaternária varia linearmente com a composição, numa espécie de lei análoga a lei de Vegard [76] para as ligas ternárias. Observamos que este resultado, a princípio não é uma surpresa, em razão deste comportamento linear já ter sido obtido para o caso das ligas ternárias [23]. Entretanto, ressaltamos que nosso resultado é o primeiro cálculo da literatura da constante de rede, em função da composição, para a liga quaternária  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$  [104–106]. Além disso, obtemos de maneira rigorosa este comportamento linear já supostamente esperado.

Outro aspecto bastante interessante que podemos explorar com este resultado obtido,



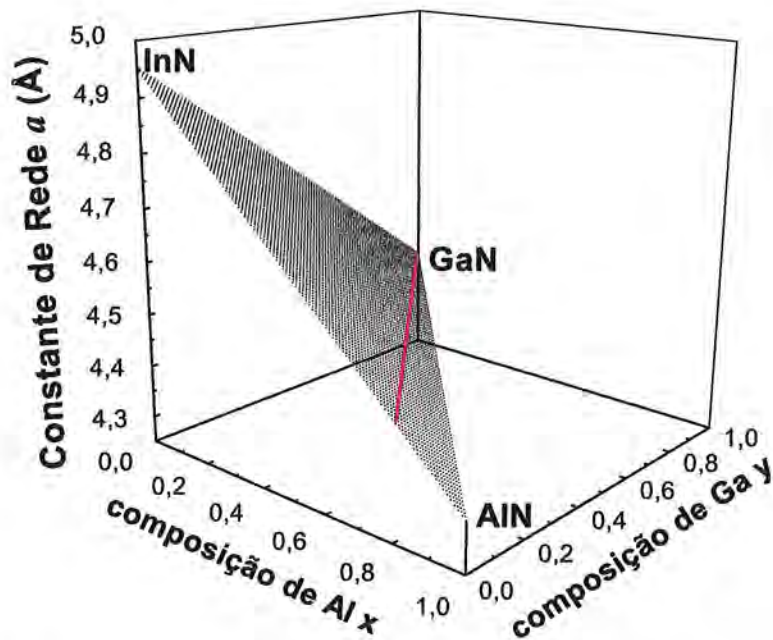


Figura 3.2: Constante de rede, em função das composições  $x$  e  $y$ , à temperatura de 1000 K, para a liga quaternária  $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ . Em vermelho temos a linha em que a constante de rede da liga é igual à constante de rede do GaN.

é a questão do "casamento" de parâmetro de rede dos diferentes materiais de uma heteroestrutura. Se a diferença de constantes de rede entre os materiais for grande, podem ocorrer defeitos e certas limitações no crescimento da estrutura. O ideal é, então, poder crescer heteroestruturas com suas constantes de rede "casadas". A partir dos nossos resultados, podemos extrair a informação do intervalo de composições as quais a liga quaternária pode ter para estar "casada" com um determinado material. Escolhemos, como exemplo, este outro material como sendo o GaN, por se tratar do substrato ou camada *buffer* usualmente adotado no crescimento dessas estruturas. Este resultado é dado pela linha vermelha na superfície de constantes de rede na Figura 3.2. Projetando esta linha no plano de composições  $(x, y)$ , obtemos a seguinte relação entre a composição de Al e a composição de Ga:

$$y = 1,00 - 1,23x, \quad (3.3)$$

a qual deve ser obedecida para que a liga quaternária esteja "casada" com o GaN. Ou seja, temos a princípio uma certa liberdade de variação de *gap*, enquanto a constante de rede é mantida fixa no valor da constante do GaN.

Em seguida podemos comparar nossos resultados com dados experimentais, obtidos com Difração de Raios-X de duplo cristal (*Double Crystal X-Ray Diffraction*) [77] e Difração de Raios-x (*X-Ray Diffraction*) [79], ambas combinadas com Espectroscopia Dispersiva de Energia (*Energy Dispersive Spectroscopy*). Notamos que esta comparação

tem que ser feita indiretamente, pois os dados disponíveis são todos para a fase wurtzita da liga e não na fase zinblende a qual assumimos nos cálculos. Isto é feito levando em conta que os primeiros vizinhos nas duas fases são os mesmos, e, além disso, têm as mesmas distâncias ( $(c/a)_w \approx \sqrt{8/3}$  e  $a_z b = \sqrt{2}a_w$ ) [107]. Esses resultados experimentais, já convertidos, são colocados diretamente no gráfico da Figura 3.3.

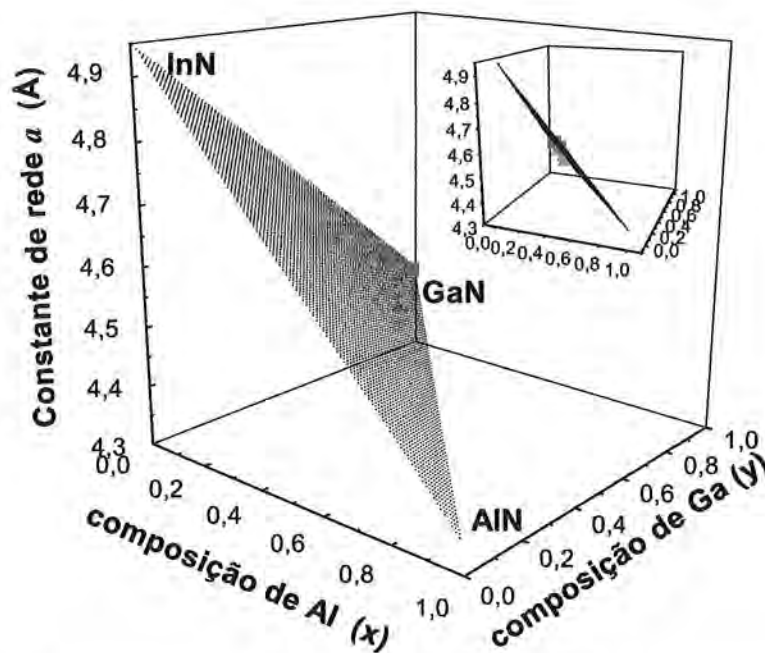


Figura 3.3: Comparação entre dados experimentais e nossos cálculos para o parâmetro de rede da liga  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ . Em verde correspondem dados da referência [77] e em vermelho da referência [79]. Na parte superior direita da figura, temos o mesmo plano visto de outro ângulo para facilitar a comparação.

Notamos, então, que a concordância entre nossos cálculos e os resultados experimentais é muito boa. Um fato interessante a se notar neste gráfico é que os dados experimentais se situam nas regiões de alta concentração de GaN. Esta é uma característica comum a todas as amostras experimentais. Poderíamos até dizer que as amostras de ligas quaternárias, mostradas na literatura, são formadas essencialmente pela liga ternária  $\text{AlGaIn}$ , com uma menor concentração de Al em relação a concentração de Ga, e na qual se acrescenta uma pequena quantidade de In (geralmente menos do que 4%).

Para os arsenetos e fosfetos, não realizamos a completa minimização da constante de rede de cada um dos 141 aglomerados, logo não temos a variação da constante de rede destes compostos com as composições. Este processo só foi realizado para os três compostos binários que compõem cada liga:  $\text{AlAs}$ ,  $\text{GaAs}$  e  $\text{InAs}$  para a liga  $\text{AlGaInAs}$  e  $\text{AlP}$ ,  $\text{GaP}$  e  $\text{InP}$  para a liga  $\text{AlGaInP}$ . A constante de rede de cada um dos 138 aglomerados restantes, para cada liga, é obtida pela lei de Vegard [76], em que a constante de rede é dada por  $a(x, y) = xa_{\text{AlX}} + ya_{\text{GaX}} + (1 - x - y)a_{\text{InX}}$ , com  $\text{X} = \text{P}$  ou  $\text{As}$  e com as seguintes constantes de rede calculadas para os binários:  $a_{\text{AlAs}} = 5,63 \text{ \AA}$ ,  $a_{\text{GaAs}} = 5,61 \text{ \AA}$ , e  $a_{\text{InAs}} = 6,04$

Å,  $a_{\text{AlP}}=5,43$  Å,  $a_{\text{GaP}}=5,39$  Å, e  $a_{\text{InP}}=5,84$  Å. Todos estes valores diferem em menos de 1 % para as constantes de rede experimentais medidas para estes compostos [108].

A seguir, mostraremos os resultados para a variação dos comprimentos médios de ligação entre primeiros vizinhos em função da composição. Dado um semiconductor binário como o  $\text{AlX}$ , o  $\text{GaX}$  ou o  $\text{InX}$ , a estrutura zinblende é a de mínima energia total local (lembrando que existe a estrutura wurtzita para os nitretos, que apresenta uma energia total menor que a estrutura zinblende) pois não aparecem forças sobre os átomos. Já quando temos a liga quaternária, em razão de podermos ter 3 diferentes tipos de cátions, aparecem forças resultantes não nulas nos átomos, levando o sistema a apresentar distorções locais nos comprimentos de ligação. Obviamente, uma descrição mais realista da liga deve incluir o efeito destas distorções, e por conseqüência, temos que "relaxar" o sistema, mudando a posição dos átomos. Agora, a posição original na estrutura zinblende não é mais a de mínima energia, sendo levemente distorcida e, portanto, alterando os comprimentos de ligação. Assim, por exemplo, o comprimento de ligação entre um átomo de Ga e seu primeiro vizinho N será um pouco diferente se o compararmos no GaN e na liga quaternária. Além disso, este mesmo comprimento na liga irá depender da sua composição, pois sistemas de composição diferentes irão apresentar relaxações diferentes. Os resultados para os comprimentos de ligação Al-X, Ga-X e In-X são obtidos a partir das posições dos átomos em cada aglomerado  $j$  que calculamos. De maneira geral, o comprimento de ligação entre o cátion  $A$  e o seu primeiro vizinho  $X$  será calculado por :

$$d_{A-X}(x, y) = \frac{\sum_{j=1}^J x_j(x, y) k_{A-X}^j d_{A-X}^j}{\sum_{j=1}^J x_j(x, y) k_{A-X}^j}, \quad (3.4)$$

sendo  $k_{A-X}^j$  a proporção de átomos  $A$ , no aglomerado  $j$ , com relação ao número total de cátions e  $d_{A-X}^j$  o comprimento médio da ligação entre o átomo  $A$  e seus primeiros vizinhos  $X$ . A expressão acima foi aqui generalizada para o caso das ligas quaternárias.

O resultado para a liga  $\text{AlGaInN}$  é apresentado na Figura 3.4. Notamos que os comprimentos de ligação  $d_{\text{Al-N}}$  e  $d_{\text{Ga-N}}$  variam pouco com a composição e de forma aparentemente planar. Já o comprimento de ligação  $d_{\text{In-N}}$ , podemos dizer que tem uma variação mais acentuada. Isto ocorre pois, para os nitretos puros, o valor de  $d_{\text{In-N}}$  é bem distante de  $d_{\text{Al-N}}$  e  $d_{\text{Ga-N}}$ , os quais são bem próximos entre si. Portanto, quando tomamos os limites de altas concentrações de Al e/ou de Ga, os comprimentos de ligação, em geral, ficam muito distantes do valor de  $d_{\text{In-N}}$  original, forçando este comprimento a variar de forma mais acentuada, o que leva ao comportamento mostrado. Além disso, notamos que as três superfícies são claramente distintas, não havendo intersecção entre elas.

Para discutir outro aspecto interessante da variação dos comprimentos de ligação, podemos tomar o exemplo da ligação Ga-N. Vemos que, mesmo quando estamos indo na direção do InN ( $(1-x-y) \rightarrow 1$ ), que seria equivalente a ter um átomo de Ga em InN puro, seu comprimento não chega perto do valor do comprimento da ligação In-N em

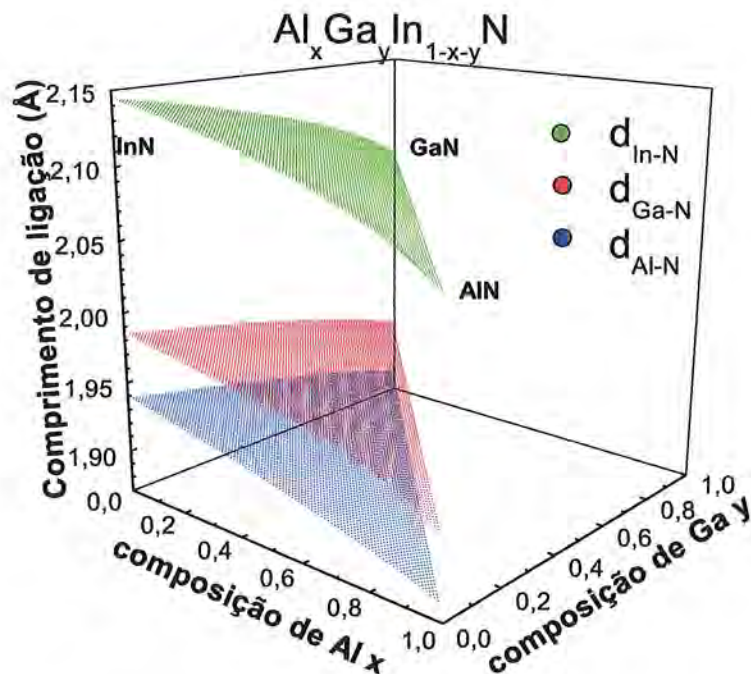


Figura 3.4: Comprimentos de ligação entre primeiros vizinhos Al-N, Ga-N e In-N, em função da composição  $(x, y)$ , para a liga quaternária  $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ .

InN e sim fica mais próximo do valor do comprimento Ga-N em GaN, só que levemente distorcido. Ou seja, de maneira geral, temos que o comprimento de ligação de um cátion  $A$  com o átomo  $X$  não tende para  $d_{B-X}$ , por mais que aumentemos a concentração de  $B$ , mas tende a ser igual, dentro do possível, ao comprimento de ligação do seu correspondente  $AX$ . É bem interessante que este limite não ocorra, provando que a influência sobre os comprimentos de ligação é essencialmente local. Podemos exemplificar este fato de maneira quantitativa. Temos que a variação máxima para cada comprimento é de 0,058, 0,059 e 0,078 Å para os comprimentos de ligação Al-N, Ga-N e In-N, respectivamente. Ou seja, por exemplo uma variação máxima de 3,6 % do valor correspondente no composto binário no caso do In-N.

Na Tabela 3.1 apresentamos o ajuste de uma função linear aos comprimentos de ligação. Podemos notar, pelo baixo valor dos erros, que a variação dos comprimentos de ligação é, em muito boa aproximação, linear. O maior erro é associado ao InN, que por ter um valor de comprimento de ligação mais distante dos outros dois, seu comportamento tende a sofrer uma maior tendência a se distanciar da linearidade. No entanto, mesmo assim, o erro é pequeno.

As Figuras 3.5 e 3.6 mostram os resultados para os casos dos fosfetos e arsenetos, respectivamente. Nestes casos, a variação de comprimento de ligação, com a composição, é de no máximo 0,065 Å. Além disso, notamos duas principais diferenças com relação aos comprimentos de ligação dos nitretos: (i) os comprimentos de Al-X e Ga-X são muito próximos, quase se confundindo e (ii) enquanto a diferença entre planos é da ordem de 0,17 Å para fosfetos e arsenetos, é de 0,27 Å para os nitretos. Essa maior diferença nos

Tabela 3.1: Ajuste de uma função linear para a variação dos comprimentos de ligação, em função das composições  $x$  e  $y$ , para a liga quaternária  $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ . Também é apresentado o erro máximo entre um ponto calculado e o equivalente dado pelo ajuste.

tipo	função ajustada	erro máximo
Al-N	$1,9435 - 0,05090 x - 0,05455 y$	0,19 %
Ga-N	$1,9919 - 0,05985 x - 0,06050 y$	0,35 %
In-N	$2,1573 - 0,08292 x - 0,07570 y$	0,55 %

comprimentos de ligação, produz uma tensão microscópica interna maior, provocando uma maior instabilidade termodinâmica para os nitretos como será mostrada na próxima seção.

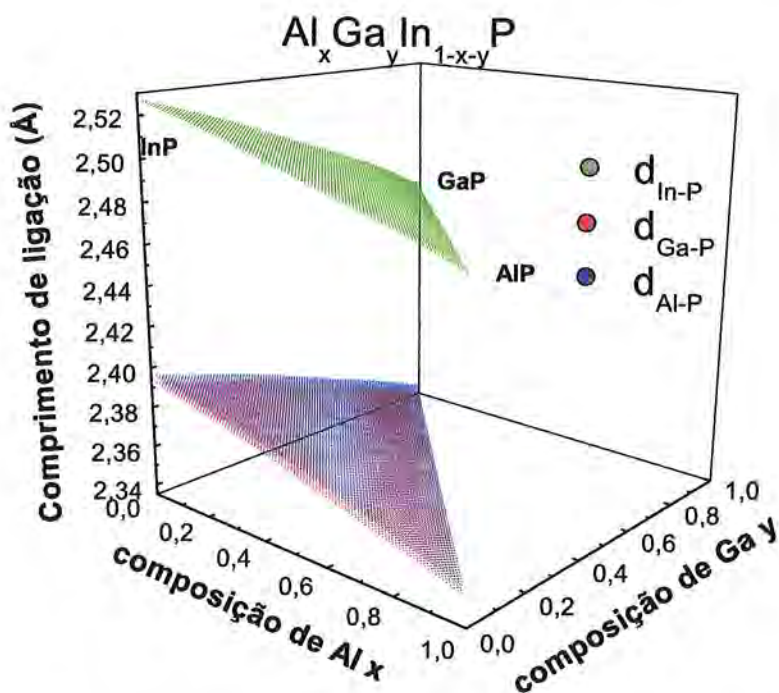


Figura 3.5: Comprimentos de ligação entre primeiros vizinhos Al-P, Ga-P e In-P, em função da composição  $(x, y)$ , para a liga quaternária  $Al_xGa_yIn_{1-x-y}P$ .

Na Tabela 3.2 temos as funções lineares ajustadas para os comprimentos de primeiros vizinhos das ligas AlGaInP e AlGaInAs. Notamos que, os erros são menores se comparados aos nitretos. Podemos comparar nosso resultado para a liga AlGaInAs com outro resultado teórico da literatura, obtido por Shen e colaboradores [101]. Neste trabalho, usa-se uma conjunção da teoria *Tight Binding* com o método da Aproximação do Cristal Virtual, com as expressões para os comprimentos de ligação dadas por interpolações lineares entre os materiais binários. Notamos que, nosso método mais rigoroso indica que a distorção do comprimento de ligação é maior (2,4 % para o In-As) do que o proposto

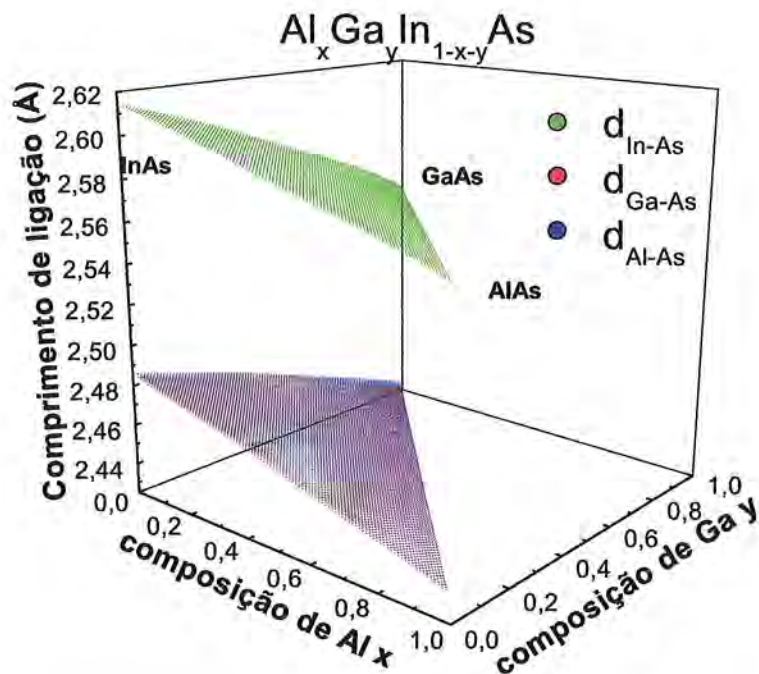


Figura 3.6: Comprimentos de ligação entre primeiros vizinhos Al-As, Ga-As e In-As, em função da composição  $(x, y)$ , para a liga quaternária  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}$ .

por este outro trabalho (1,8 %).

Tabela 3.2: Ajuste de uma função linear para a variação dos comprimentos de ligação, em função das composições  $x$  e  $y$ , para as ligas quaternárias  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{P}$  e  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}$ . Também é apresentado o erro máximo entre um ponto calculado e o equivalente dado pelo ajuste.

tipo	função ajustada	erro máximo
Al-P	$2,3992 - 0,04685 x - 0,05787 y$	0,10 %
Ga-P	$2,3962 - 0,04843 x - 0,05915 y$	0,10 %
In-P	$2,5311 - 0,04996 x - 0,06746 y$	0,14 %
Al-As	$2,4888 - 0,04978 x - 0,05791 y$	0,08 %
Ga-As	$2,4875 - 0,05022 x - 0,05859 y$	0,09 %
In-As	$2,6180 - 0,05140 x - 0,06676 y$	0,12 %

Ressaltamos, por último, nesta seção, que obtemos uma variação linear para constante de rede da liga  $\text{AlGaInN}$ , que obedece portanto uma Lei de Vegard [76] planar. Da mesma forma, a variação dos comprimentos de ligação é, em excelente aproximação, planar também, sendo que a média entre os três comprimentos de ligação cátion-anion leva a um acordo com a Lei de Vegard. Até o momento, não existem resultados experimentais para as distâncias de ligação nestas ligas quaternárias. Destacamos que, nosso trabalho

fornece expressões analíticas que podem ser úteis em futuras comparações com dados da literatura a respeito de comprimentos de ligação nas ligas quaternárias  $AlGaInN$ ,  $AlGaInP$  e  $AlGaInAs$ .

### 3.4 Propriedades termodinâmicas

Para o estudo das propriedades termodinâmicas, utilizamos o método Monte Carlo. Esta etapa do estudo deu origem a trabalhos já publicados [28, 109–111]. Em princípio, todos os materiais têm uma solubilidade finita com relação aos outros, o que torna possível a engenharia das propriedades dos diferentes materiais em sistemas compostos como uma liga. Se conseguirmos obter soluções sólidas completamente miscíveis, suas propriedades podem ser variadas continuamente de um extremo a outro da liga. No entanto, isso nem sempre acontece, e efeitos como tensionamento interno devido a diferenças de constantes de rede dos constituintes que formam a liga, podem levar à existência de fases distintas da distribuição aleatória dos átomos no sistema, sendo que podem existir também fases ordenadas. Isto ocorre pois, a separação de fase age no sentido de liberar o tensionamento microscópico devido ao descasamento de constante de rede. Além disso, na liga quaternária, existem várias maneiras do sistema se separar: em compostos binários, ternários, binários e ternários, quaternários com composições distintas, etc. Utilizamos agora o método de simulações Monte Carlo para obter as propriedades termodinâmicas das ligas  $AlGaInN$ ,  $AlGaInP$  e  $AlGaInAs$ , determinando a estabilidade ou instabilidade da distribuição aleatória dos átomos com relação à temperatura e composições  $x$  e  $y$ , bem como uma descrição microscópica completa e clara a respeito de como se dará esta separação de fase nos casos que a instabilidade está presente.

O uso da expansão da energia total em termos das 141 configurações nos permite uma busca pelo estado fundamental, comparando estruturas diferentes, para uma mesma composição [69]. A busca levou, para as três ligas quaternárias, que os únicos compostos estáveis são os binários. Logo, as ligas quaternárias, tendem a apresentar separação de fase e não existe a ocorrência de estruturas ordenadas estáveis. Salientamos, que este comportamento também ocorre nas ligas ternárias relaxadas, entretanto, a presença de tensionamento pode induzir o aparecimento de fases ordenadas, como por exemplo na liga ternária  $GaInN$  [26].

As simulações Monte Carlo são realizadas com uma célula de aproximadamente 12000 átomos. Só apresentaremos resultados em que as trocas entre os átomos nas "corridas" Monte Carlo são restritas à primeira vizinhança de cada átomo, lembrando também que quando falamos primeira vizinhança, estamos nos referimos somente à rede de cátions. A razão deste procedimento é que consideramos esta uma descrição mais próxima da "realidade" do que quando permitimos a troca irrestrita de átomos na célula, pois é bem conhecida a baixa difusão dos átomos nos nitretos [112]. Começamos com uma distribuição aleatória de átomos e realizamos  $10^4$  trocas por átomo na célula para se atingir

a configuração de equilíbrio termodinâmico. Este número foi verificado realizando testes com o dobro de trocas por átomo ( $2 \times 10^4$ ). Foi observado que os parâmetros que definem a distribuição (a serem definidos a seguir) permaneciam constantes, o que nos levou a concluir que o equilíbrio termodinâmico já havia sido obtido.

Para descrever de uma forma quantitativa os resultados da simulação Monte Carlo, define-se uma grandeza denominada afinidade ( $\alpha$ ). Esta grandeza exprime a tendência de primeira vizinhança mais favorável para um determinado tipo de átomo do sistema. Por exemplo, para o átomo de Ga e o átomo de In na primeira vizinhança (observe que se trocarmos a ordem dos átomos, a afinidade é a mesma), a afinidade é definida como

$$\alpha_{\text{Ga-In}} = \frac{\bar{n}_{\text{Ga-In}}}{12(1-x-y)}, \quad (3.5)$$

sendo  $\bar{n}_{\text{Ga-In}}$  o número médio de primeiros vizinhos cátions do Ga que são In (número que varia de 0 até 12, e que é calculado na situação de equilíbrio termodinâmico). No denominador, temos a composição de átomos de In multiplicada pelo número 12 (que é o número de primeiros vizinhos em uma sub-rede nesta estrutura). Seguindo o mesmo raciocínio, temos por exemplo  $\alpha_{\text{Al-Al}} = \frac{\bar{n}_{\text{Al-Al}}}{12x}$  e  $\alpha_{\text{Al-Ga}} = \frac{\bar{n}_{\text{Al-Ga}}}{12y}$ . Existem, portanto, definidas, seis tipos de afinidades nesta liga quaternária:  $\alpha_{\text{Al-Al}}, \alpha_{\text{Ga-Ga}}, \alpha_{\text{In-In}}, \alpha_{\text{Al-Ga}}, \alpha_{\text{Al-In}}$  e  $\alpha_{\text{Ga-In}}$ . Notamos que esta definição é interessante pois fornece um resultado relativo ao caso de uma distribuição totalmente aleatória e permite uma descrição microscópica das tendências termodinâmicas no sistema. Temos essencialmente três casos possíveis para a afinidade entre um átomo X e um átomo Y:

- $\alpha_{X-Y} \sim 1$ : temos, para o átomo X, uma distribuição aleatória de átomos vizinhos do tipo Y;
- $\alpha_{X-Y} > 1$ : temos, para o átomo X, uma tendência favorável à ocorrência da primeira vizinhança de átomos Y, ou seja, existe uma atração entre os átomos X e Y;
- $\alpha_{X-Y} < 1$ : temos, para o átomo X, uma tendência desfavorável à ocorrência da primeira vizinhança de átomos Y, ou seja, existe uma repulsão entre os átomos X e Y.

Primeiramente, testaremos a nossa abordagem Monte Carlo usando como protótipo a liga ternária semicondutora GaInAs. Na Figura 3.7 são mostrados os resultados da afinidade entre os cátions, considerando diferentes temperaturas. Consideramos o intervalo de temperaturas de 200 à 800 K, com  $\Delta T=200$  K, e com as afinidades avaliadas para estas 4 temperaturas. Nós observamos que para  $T=800$  K todas as afinidades são aproximadamente 1, o que significa que o sistema tem uma distribuição aleatória de átomos. Para  $T=600$  K, podemos notar que as afinidades são diferentes de 1 para composições de Ga de 40 a 90 %. Este resultado é muito interessante pois mostra uma assimetria no *gap* de miscibilidade, em acordo com cálculos anteriores da literatura [113]. Para  $T=400$



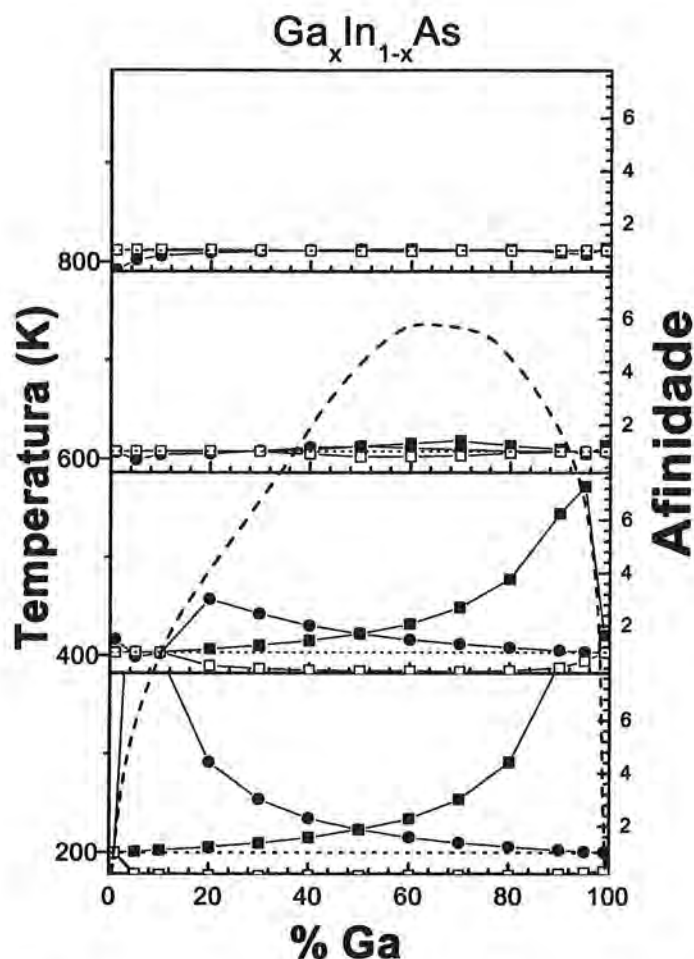


Figura 3.7: Descrição, em termos da afinidade entre os átomos, da distribuição dos átomos em uma célula Monte Carlo termodinamicamente estável no caso teste da liga ternária  $Ga_xIn_{1-x}As$ . O cálculo foi feito para as temperaturas de 200, 400, 600 e 800 K. A linha tracejada indica a linha binodal esquemática para os resultados Monte Carlo. A linha pontilhada horizontal indica afinidade 1 (distribuição aleatória de átomos). As afinidades são representadas por círculos cheios (Ga-Ga), quadrados cheios (In-In) e quadrados vazios (Ga-In).

K e  $T=200$  K, o *gap* de miscibilidade se torna maior, como esperado. Apenas para ilustração, uma linha esquemática pontilhada é traçada separando as regiões de afinidade 1 e afinidade diferente de 1. Esta linha descreve perfeitamente uma típica curva binodal em excelente acordo com resultados prévios da literatura [113]. É importante ainda ressaltar, que obtivemos ótimos resultados para todas as outras ligas ternárias comparados com cálculos já publicados [23, 25, 113].

Partindo, então, de ótimos resultados na descrição das ligas ternárias, passemos ao estudo do sistema mais complexo que são as ligas quaternárias. Nosso objetivo é estudar a estabilidade das ligas quaternárias  $Al_xGa_yIn_{1-x-y}X$  com ( $X = N, P, e As$ ) e fazer um estudo comparativo entre eles. Inicialmente, consideramos o mesmo conjunto de composições ( $x,y$ ) para as três ligas e estudamos como variam as afinidades entre os

átomos em função da temperatura. Em particular, escolhemos as composições comumente usadas para a liga quaternária de nitreto, 4 % de In e 20 % de Al. O comportamento é descrito nas Figuras 3.8, 3.9 e 3.10, respectivamente para nitretos, fosfetos e arsenetos. Podemos observar que para altas temperaturas,  $T > 1300$  K, os três sistemas apresentam todos os valores de afinidade próximos de 1,  $\alpha_{X-Y} \approx 1$ , o que significa que não existe separação de fase e as ligas apresentam uma distribuição aleatória de átomos. À medida que a temperatura diminui, a distribuição dos átomos passa a ser não homogênea, o que é representada na descrição do sistema por afinidades maiores ou menores que 1. Na seqüência, descrevemos em detalhes o comportamento de cada liga quaternária.

A Figura 3.8 apresenta o resultado para a liga  $Al_{0,20}Ga_{0,76}In_{0,04}N$ . Observamos que o sistema apresenta uma distribuição aleatória até  $T > 1300$  K, e abaixo desta temperatura a afinidade entre os átomos de In aumenta bruscamente, comportamento acompanhado de uma diminuição das afinidades Ga-In e Al-In. É interessante notar que a afinidade Al-In é menor que a afinidade Ga-In. Este comportamento indica a formação de regiões ricas em In, com a vizinhança dos átomos de In tendo vinte vezes mais átomos de In em média do que em uma liga com distribuição aleatória; um pequeno número de átomos de Ga e um negligenciável número de átomos de Al. Como consequência, existe um forte efeito de separação de fase no sistema. Nos casos das ligas  $Al_{0,20}Ga_{0,76}In_{0,04}P$  e  $Al_{0,20}Ga_{0,76}In_{0,04}As$  (Figuras. 3.9 e 3.10), o mesmo comportamento do caso dos nitretos é observado, mas com duas principais diferenças: (i) a separação de fase ocorre apenas para baixas temperaturas, aproximadamente  $T < 500$  K e  $T < 400$  K para  $Al_{0,20}Ga_{0,76}In_{0,04}P$  e  $Al_{0,20}Ga_{0,76}In_{0,04}As$ , respectivamente; e (ii) no regime de separação de fase, a afinidade Ga-In é menor que a afinidade Al-In.

Apesar da tendência nas três quaternárias ser no sentido da formação de fases ricas em In, as temperaturas de transição são muito diferentes. Este comportamento pode ser entendido pela diferença de constante de rede dos sistemas binários que formam as ligas quaternárias. Uma alta diferença de constante de rede significa que os comprimentos de ligação dos binários são bem diferentes e se eles são forçados a pertencerem a uma única rede, irão causar um alto tensionamento favorecendo a separação de fase. As diferenças entre os comprimentos de ligação destas três ligas ternárias foram claramente apresentados na seção anterior. Os nitretos apresentam a maior diferença de constante de rede, e em consequência são os mais prováveis a apresentar separação de fase. No caso dos nitretos, o valor do comprimento de ligação aumenta do Al-N para o In-N passando pelo Ga-N. Assim, no regime de separação de fase, a presença dos átomos de Al perto dos átomos de In é ainda menos provável do que a presença de Ga ( $\alpha_{Al-In} < \alpha_{Ga-In}$ ). Esta ordem se inverte nos fosfetos e arsenetos, porque os comprimentos de ligação Ga-P e Ga-As são um pouco menores do que os de Al-P e Al-As, respectivamente.

Nós também estudamos a termodinâmica destas ligas quaternárias em outros regimes de composição: uma liga com quantidade intermediária de In (25 % de In e 25 % de Ga) e uma liga com alta composição de In (50 % de In e 25 % de Ga). Como a principal

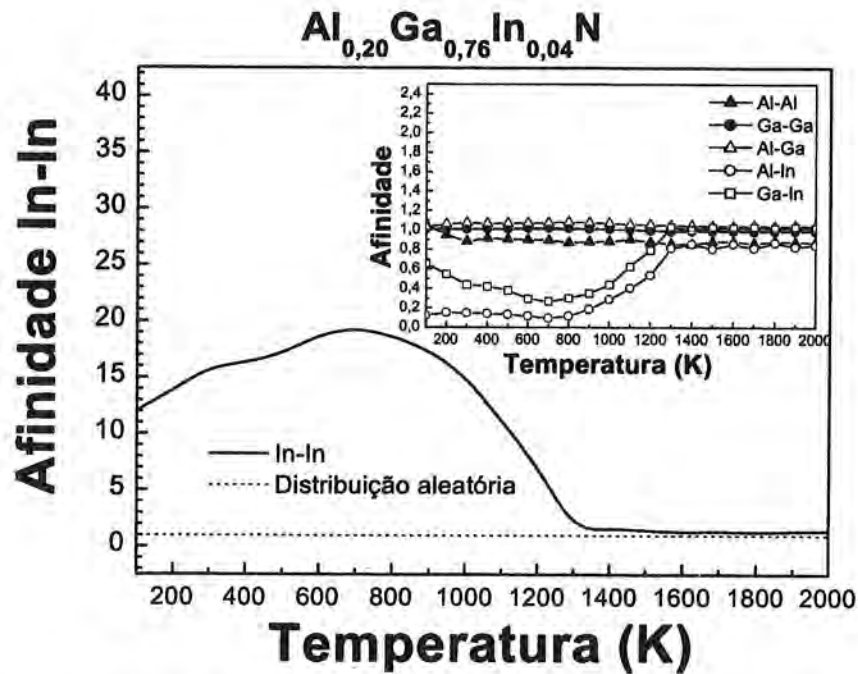


Figura 3.8: Afinidade In-In versus a temperatura para a liga quaternária  $Al_{0,20}Ga_{0,76}In_{0,04}N$ . As afinidades Al-Al, Ga-Ga, Al-Ga, Al-In, e Ga-In são mostradas no canto superior direito.

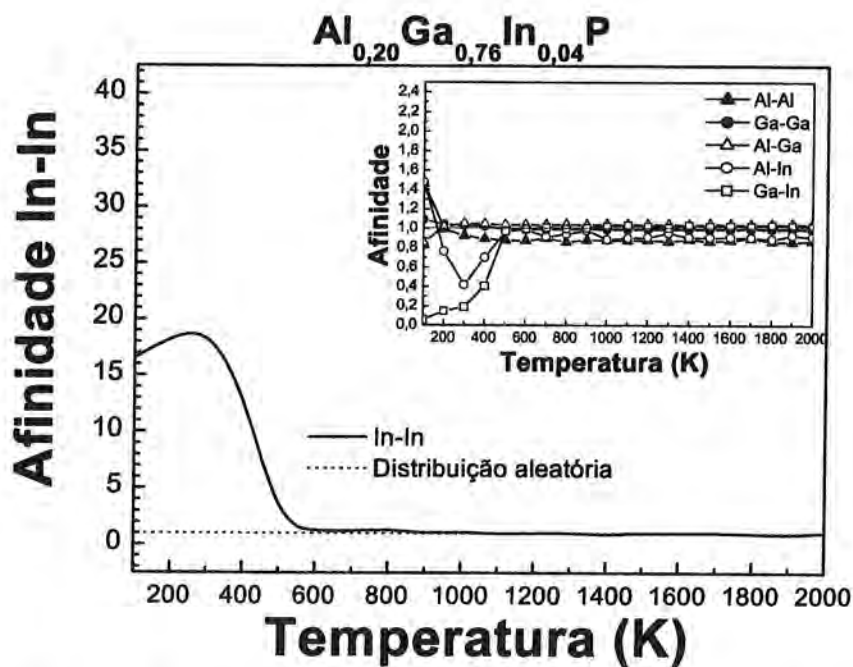


Figura 3.9: Afinidade In-In versus a temperatura para a liga quaternária  $Al_{0,20}Ga_{0,76}In_{0,04}P$ . As afinidades Al-Al, Ga-Ga, Al-Ga, Al-In, e Ga-In são mostradas no canto superior direito.

assinatura do processo de separação de fase é a formação de fases ricas em In, na Figura 3.11 apenas apresentamos, para cada composição, a afinidade entre os átomos de In em função da temperatura para os três sistemas. Algumas tendências gerais podem

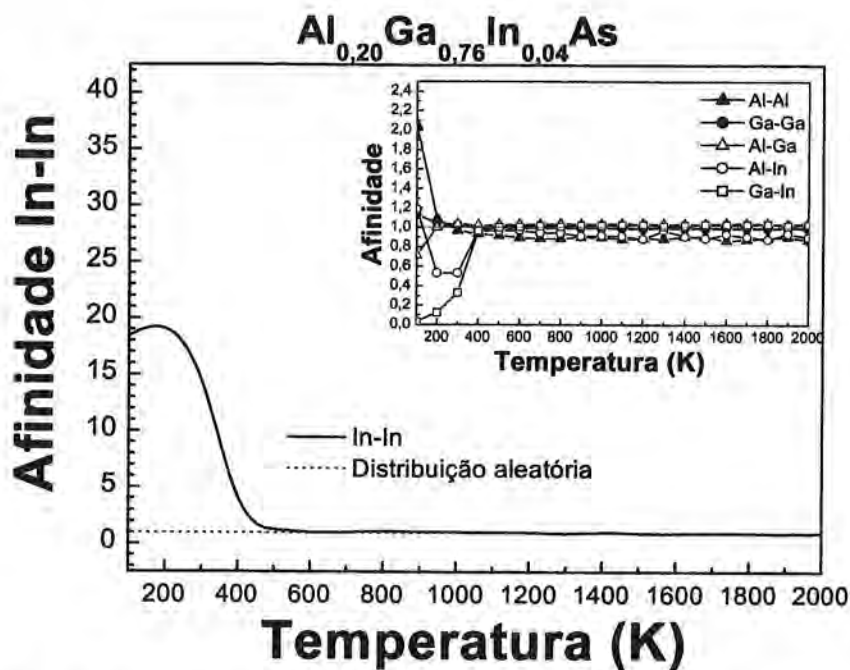


Figura 3.10: Afinidade In-In versus a temperatura para a liga quaternária  $Al_{0,20}Ga_{0,76}In_{0,04}As$ . As afinidades Al-Al, Ga-Ga, Al-Ga, Al-In, e Ga-In são mostradas no canto superior direito.

ser observadas. O aumento da quantidade de In aumenta a temperatura abaixo da qual ocorre a separação de fase, levando os sistemas a serem mais instáveis. Em particular, nos casos  $Al_{0,25}Ga_{0,25}In_{0,50}X$  e  $Al_{0,50}Ga_{0,25}In_{0,25}X$ , os nitretos apresentam separação de fase para todas as temperaturas simuladas. Comparando os três sistemas, vemos claramente que os nitretos se comportam de forma bem distinta de arsenetos e fosfetos, com sua separação de fase ocorrendo para temperaturas bem mais altas. As ligas com fósforo e arsênio como anion só apresentam sua distribuição de átomos diferenciando-se de uma distribuição aleatória para temperaturas bem baixas. No entanto, o valor máximo da afinidade entre os átomos é da mesma ordem de magnitude nos três casos. A partir da temperatura de 2000 K, a diminuição da mesma leva à separação de fase primeiro nos nitretos, seguido de fosfetos e arsenetos.

Além do estudo comparativo entre estes três sistemas, é muito interessante estudar a estabilidade destes sistemas para o regime de composições em que cada sistema é utilizado na prática. Neste caso, estudamos as ligas quaternárias cujo intervalo de composições corresponde ao casamento com os respectivos substratos mais utilizados. A Figura 3.12 mostra o caso da liga AlGaInN com mesma constante de rede que o GaN. A temperatura em que esta liga normalmente é crescida é de aproximadamente  $800^{\circ}C$ . Como pode ser observado, a liga apresenta separação de fase para concentração de Al superior a 10%. Se aumentarmos a temperatura, podemos ver duas características. A primeira é que a concentração de Al em que a separação de fase ocorre muda para um valor mais alto e, segundo, que o valor máximo da afinidade In-In diminui. Os dois fatos podem ser explicados considerando que, para altas temperaturas, a tendência natural do sistema

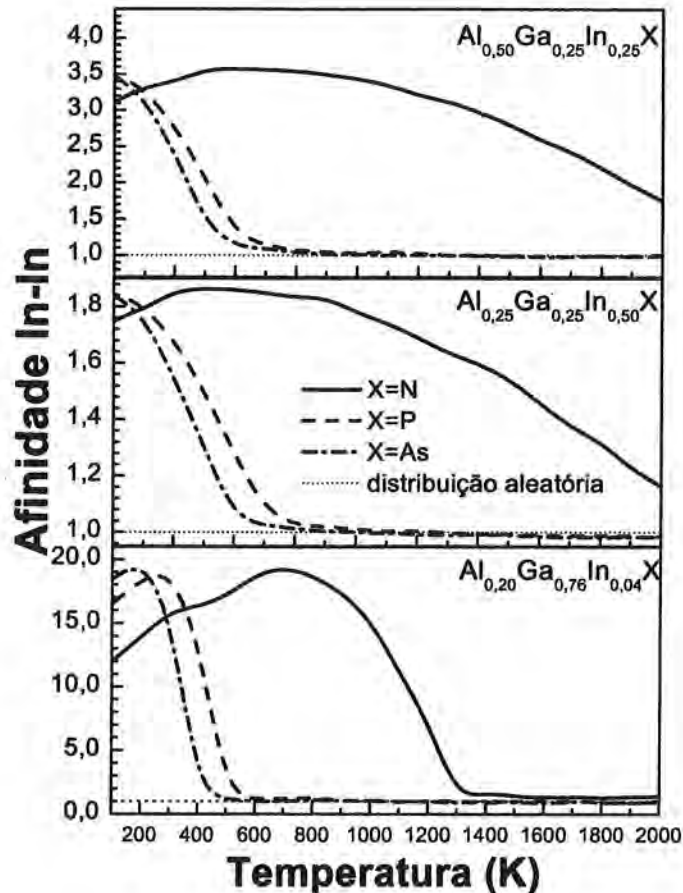


Figura 3.11: Estudo comparativo da afinidade In-In versus a temperatura entre fosfetos, arsenetos e nitretos para três composições distintas.

à separação de fase é superada pela energia térmica. Também é importante notar que, mesmo antes de ocorrer a separação de fase, a afinidade In-In é um pouco maior que 1 e a afinidade Al-In é também pouco menor que 1. Este resultado já indica uma flutuação na composição no sentido de formar a liga GaInN. Este aspecto é muito interessante e será tratado em detalhes na última seção deste capítulo. Um fato curioso nestes resultados é que o aumento da composição de Al favorece também a separação de fase de uma região rica em In, significando que o Al "cataliza" este processo de separação de fase. Resumindo, este resultado mostra o quanto a liga quaternária AlGaInN é instável. Para a temperatura usual de crescimento, quase todo intervalo de composições em que esta liga é "casada" com o GaN ocorre separação de fase em regiões ricas em In.

As Figuras 3.13 and 3.14 apresentam o estudo da liga AlGaInP "casada" com o GaAs e da liga AlGaInAs "casada" com o InP. Escolhemos as temperaturas usuais de crescimento (973 K e 923 K para AlGaInP and AlGaInAs, respectivamente), e duas ou três temperaturas mais baixas. Como podemos observar, as duas ligas são bem estáveis. No caso da liga AlGaInP, à  $T=673$  K, algumas instabilidades na composição começam a

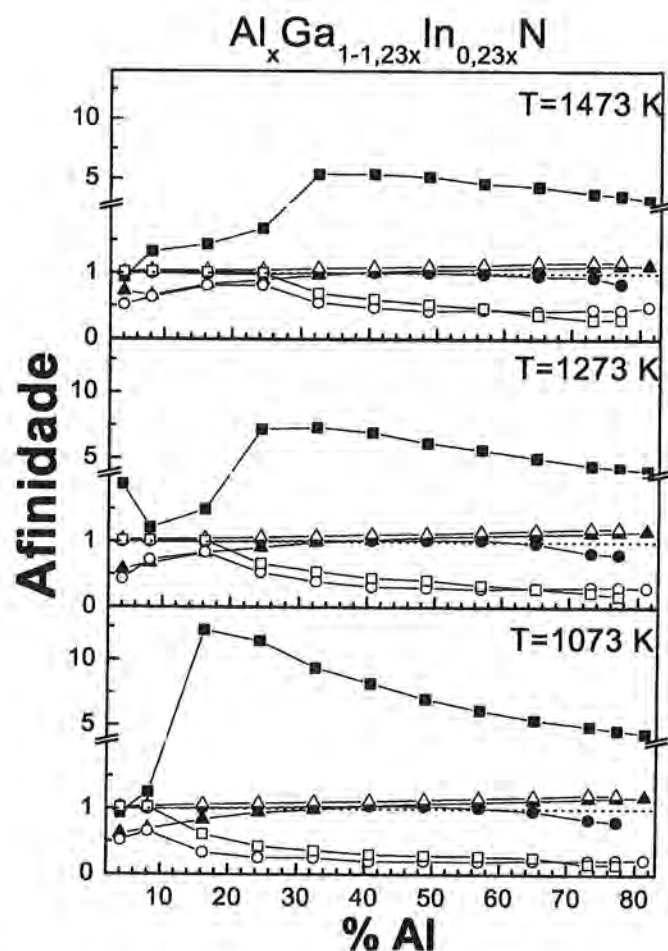


Figura 3.12: Afinidades versus a composição de Al no regime de composições em que a liga  $\text{AlGaInN}$  é "casada" com o  $\text{GaN}$ . As afinidades são representadas por: triângulos cheios (Al-Al), círculos cheios (Ga-Ga), quadrados cheios (In-In), triângulos vazios (Al-Ga), círculos vazios (Al-In) e quadrados vazios (Ga-In).

aparecer. A 673 K e para baixa composição de Al, notamos uma fraca tendência de segregação em uma fase rica em In e outra de  $\text{AlGaP}$ . O mesmo ocorre para a liga  $\text{AlGaInAs}$ , mas a 523 K. No entanto, notamos que nas temperaturas usuais de crescimento (973 K para  $\text{AlGaInP}$  e 923 K para  $\text{AlGaInAs}$ ), nosso resultado indica que as ligas são completamente estáveis, como é observado experimentalmente. Por exemplo, experiências de espalhamento Raman por fônons ópticos longitudinais [3] não mostram evidências de fases diferentes da solução sólida na liga  $\text{AlGaInAs}$ , e apesar do fato de fases ordenadas e até modulação de composição serem observadas na liga  $\text{AlGaInP}$  [4], estes fenômenos são devidos unicamente a efeitos de superfície.

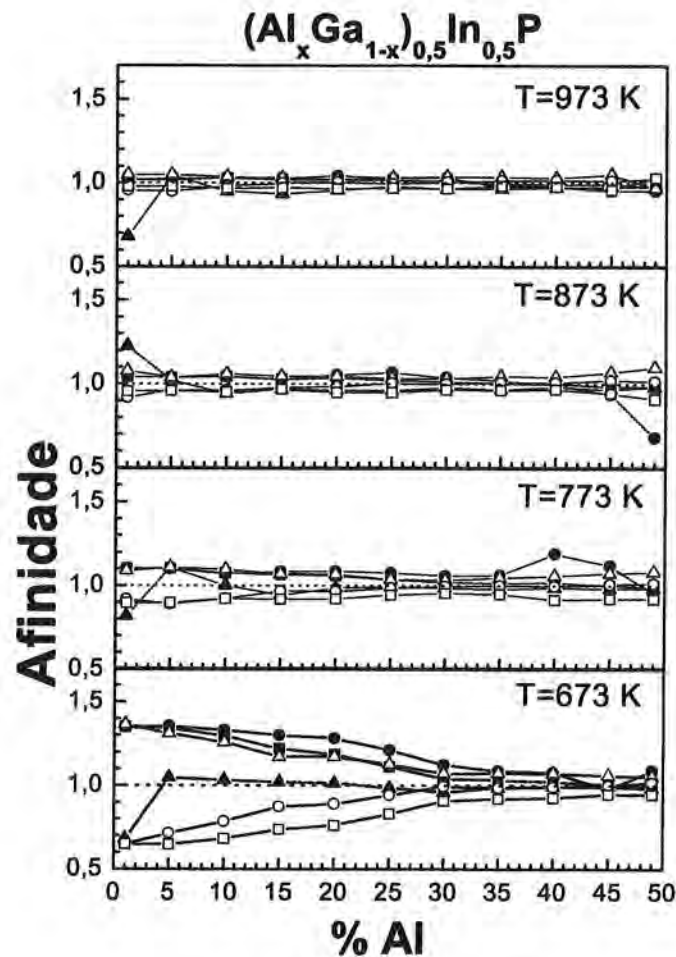


Figura 3.13: Afinidades versus a composição de Al no regime de composições em que a liga  $\text{AlGaInP}$  é "casada" com o  $\text{GaAs}$ . As afinidades são representadas por: triângulos cheios (Al-Al), círculos cheios (Ga-Ga), quadrados cheios (In-In), triângulos vazios (Al-Ga), círculos vazios (Al-In) e quadrados vazios (Ga-In).

### 3.5 Propriedades eletrônicas

Nesta seção discutiremos os resultados para propriedades eletrônicas das ligas quaternárias. É importante ressaltar que o modelo que utilizamos para isso, o Modelo Quase Químico Generalizado já descrito no Capítulo 2, assume que a distribuição dos átomos na liga é aleatória. Este fato nem sempre é verdade, como vimos na seção passada principalmente para o caso da liga de nitretos. No entanto, isto não invalida o resultado já que temos, mesmo no caso em que a liga não seja estável, o provável *gap* de energia do sistema equivalente com uma distribuição aleatória. Ou seja, podemos realizar comparações e verificar se a emissão é devida a uma transição entre bandas, como seria no caso de uma liga em que não ocorre separação de fase, ou é devida a outros efeitos, como a presença de *dots*, etc. Vale também chamar atenção para o fato de que nós estudamos sistemas com desordem química, para os quais em princípio não existe uma estrutura de bandas

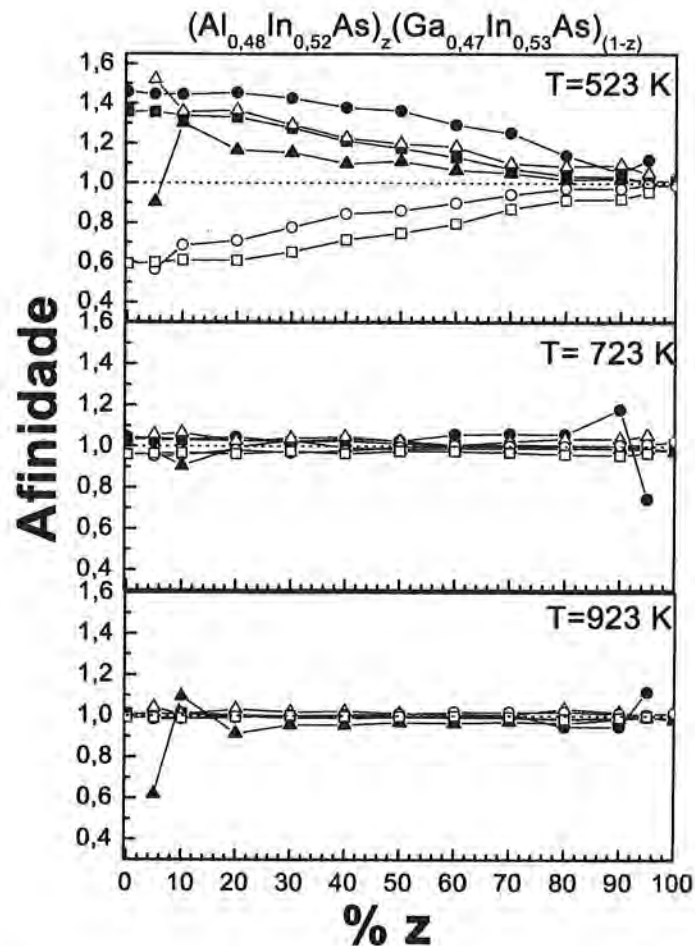


Figura 3.14: Afinidades versus a composição de Al no regime de composições em que a liga  $\text{AlGaInAs}$  é "casada" com o  $\text{InP}$ . As afinidades são representadas por: triângulos cheios (Al-Al), círculos cheios (Ga-Ga), quadrados cheios (In-In), triângulos vazios (Al-Ga), círculos vazios (Al-In) e quadrados vazios (Ga-In).

por falta de simetria translacional. Porém, tanto experimentalmente como teoricamente, é possível de se definir certos *gaps* de energia.

Inicialmente, apresentamos os resultados para a liga  $\text{AlGaInN}$ . A variação com a composição do *gap* de energia para transições no ponto  $\Gamma$  da banda de valência para o ponto  $\Gamma$  da banda de condução (o chamado *gap* direto) e para o ponto  $X$  da banda de condução (*gap* indireto) serão nossos principais objetivos. O *gap* indireto é relevante pois lembramos que ele é menor que o *gap* direto para o  $\text{AlN}$  na fase zinblende. Portanto, na liga quaternária esperamos ter uma transição de *gap* direto para indireto em regiões de alta concentração de Al.

Da mesma forma que as outras propriedades, o *gap* em função da composição é obtido através da média ponderada do *gap* de cada aglomerado  $j$ . A expressão é mostrada abaixo, sendo que  $E_{gap}^j$  pode ser tanto o *gap* direto quanto o indireto:



$$E_{gap}(x, y, T) = \sum_{j=1}^J x_j(x, y, T) E_{gap}^j. \quad (3.6)$$

Antes de mostrarmos o resultado da superfície de *gap* temos que discutir um aspecto que é fundamental para uma comparação do nosso resultado com dados experimentais. Como é bem conhecido na literatura, os cálculos de estrutura eletrônica realizados dentro da Teoria do Funcional da Densidade subestimam o valor para o *gap* dos semicondutores. Para contornar este problema somamos um plano, ou seja, uma correção linear ao resultado. Esta correção é feita de tal maneira que no limite dos binários obtemos o valor para *gap* experimental. Na Figura 3.15, apresentamos, então, nossos resultados.

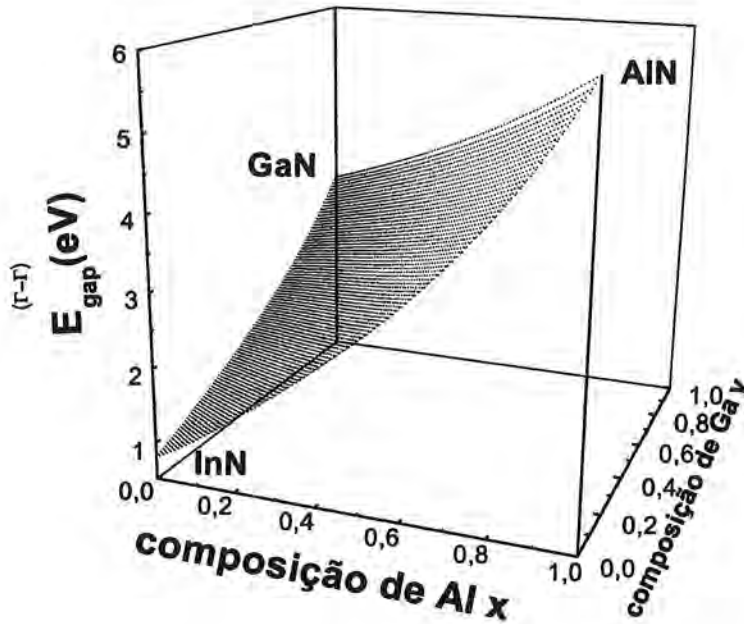


Figura 3.15: Valor do *gap* direto  $E_{gap}^{\Gamma-\Gamma}$  em função da composição  $(x, y)$  para a liga  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ .

Analisando os resultados mostrados na Figura 3.15, vemos claramente que o comportamento da superfície de *gap* é diferente se comparado ao comportamento da superfície de constante de rede. Não temos mais um plano, e sim uma superfície curva. Isto já era esperado pois sabemos que para as ligas ternárias, em geral, o *gap* não apresenta um comportamento linear com a composição. Num possível ajuste teríamos que incluir termos quadráticos ou de um grau maior para uma boa descrição. Lembramos que, na literatura, o coeficiente do termo quadrático para o *gap* das ligas ternárias é chamado de *bowing*. Logo, um alto valor de *bowing* significa que o comportamento da curva é distante de uma variação linear com a composição. No caso da expressão para o *gap* da liga quaternária aparecem vários termos a mais em relação à expressão para o *gap* da ternária, e o *bowing* não é tão bem definido.

Os *gaps* para os binários na fase zinblende (wurtzita) são  $E_g(AlN)=6,02(6,2)$  eV,  $E_g(GaN)=3,3(3,4)$  eV e  $E_g(InN)=0,7-0,9$  eV [114–116]. Destacamos nestes valores que não se tem uma medida experimental para o *gap* do AlN na fase zinblende (o valor mostrado é obtido teoricamente) e também que o resultado para o *gap* do InN é recente e ainda em discussão, já que antes acreditava-se que era da ordem de 1,9 eV [112]. Apesar de não podermos obter o valor absoluto do *gap* da liga quaternária AlGaInN de maneira correta, nosso modelo permite se prever como ocorre a variação do *gap* de energia com as composições  $x$  e  $y$ . Isto é possível pois, felizmente, o uso da correção de auto-energia na TFD (que corrige de maneira muito boa a subestimativa do *gap* da LDA), praticamente não afeta o *bowing*, pois introduz correções constantes ou no máximo lineares com a composição. Isto, pode ser verificado no trabalho de Sökeland e colaboradores [117], que faz cálculos com a TFD incluindo o termo de auto-interação para liga  $Ga_xIn_{1-x}N$ , e verifica que o parâmetro *bowing* é muito pouco afetado. Para a liga quaternária, utilizamos esta aproximação. Dados, portanto, os valores corretos para os *gaps* dos nitretos binários (AlN, GaN e InN), conseguimos prever o valor do *gap* para qualquer composição  $(x, y)$  da liga quaternária. Destacamos ainda que este resultado também é inédito na literatura [104–106]. Uma outra informação que podemos obter a partir do nosso resultado, é a possível variação de *gap* para a liga quaternária "casada" com o GaN. Este intervalo vai de 3,3 eV até 5,83 eV. Podemos fazer à princípio uma engenharia de *gap* de cerca de 2,5 eV de variação, sem que haja o problema do descasamento de constante de rede.

Neste ponto do trabalho, notamos que é muito difícil tirar informações precisas de valor de *gap* à partir da superfície da Figura 3.15. É necessário, então, fornecer uma expressão para a superfície de *gap*. A forma que achamos mais conveniente para representar esta superfície, é definida pela equação (3.7).

$$\begin{aligned}
 E_g(x, y) = & xE_g^{AlN} + yE_g^{GaN} + (1 - x - y)E_g^{InN} - \\
 & b_{InGaN}y(1 - y) - b_{InAlN}x(1 - x) - b_{AlGaN}xy + \\
 & (b_{InGaN} - b_{InAlN})xy - Cf(x, y).
 \end{aligned} \tag{3.7}$$

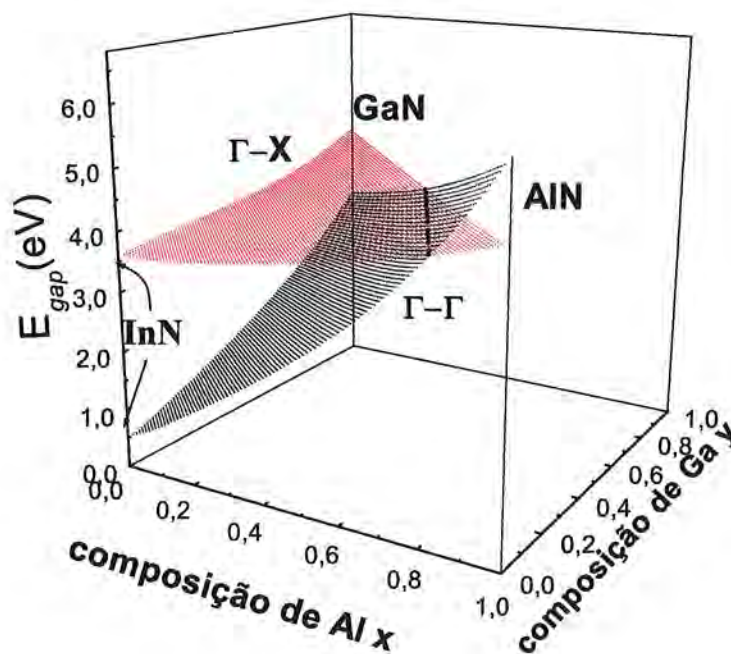
Esta expressão é construída de forma a que nos limites reproduza os resultados das ligas ternárias e dos compostos binários. Por isso entram os valores dos *gaps*, e os valores de *bowing* já pré determinados. Um ajuste, então, é feito para um único parâmetro  $C$  associado a uma correção ligada a própria liga quaternária, dada pela função  $f(x, y) = xy(1 - x - y)$ . Os valores para estes coeficientes do ajuste são dados na Tabela 3.3. Ressaltamos que nem sempre um *bowing* constante descreve bem a curva de *gap* para as ligas ternárias. Em razão disso, fizemos dois ajustes para as ternárias, um com *bowing* constante e outro (mais preciso), com *bowing* dependente da composição. Já no caso do ajuste realizado para superfície de *gap* da liga quaternária, obtemos o valor  $C=2,59$  eV. Agora, dada então a equação (3.7) é possível obter o valor do *gap* esperado para qualquer composição da liga quaternária. O erro associado ao ajuste da superfície de *gap* pela expressão (3.7) é de no máximo 0,04 eV. Só como teste, também realizamos o ajuste com

Tabela 3.3: Valores de *bowing* constante ( $b_{ABN} = b$ ), e dependente da composição ( $b_{ABN} = \alpha + \beta x + \gamma y$ ) para as ligas ternárias AlGaIn, GaInN e AlInN.

Liga	$b$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
$\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{N}$	0,632	0,500	0,368	-0,119
$\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{N}$	1,370	0,928	0	0,879
$\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$	2,914	1,786	2,155	0

o parâmetro  $C$  de correção sendo zero e obtivemos um erro máximo de 0,1 eV.

Como já foi mencionado, outro aspecto interessante das propriedades eletrônicas é o caso da transição de *gap* direto para *gap* indireto na liga quaternária. Como o AlN tem *gap* indireto e o GaN juntamente com o InN apresentam *gap* direto, é esperado encontrar os dois casos na liga quaternária. Com esta finalidade, mostramos então na Figura 3.16 as superfícies de *gap* direto e indireto no mesmo plano. Para uma melhor visualização a região de intersecção entre os dois planos (que é a linha de transição de *gap* direto para indireto) é projetada no plano  $(x, y)$  (Figura 3.17).


 Figura 3.16: *Gap* direto  $\Gamma - \Gamma$  (em vermelho) e *gap* indireto  $\Gamma - X$  (em preto) em função da composição  $(x, y)$  para a liga  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ .

Para obter este resultado não fizemos a correção dos valores de *gap* para o resultado experimental. Um detalhe muito interessante, e que não é imediato de se prever, é que a curva que define a transição é bem descrita pela reta  $y = 1,40 - 1,70x$ . O resultado mostra que a liga quaternária  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$  na fase cúbica possui apenas uma pequena faixa de composições com *gap* indireto, detalhe este muito interessante para seu uso em dispositivos ópticos.

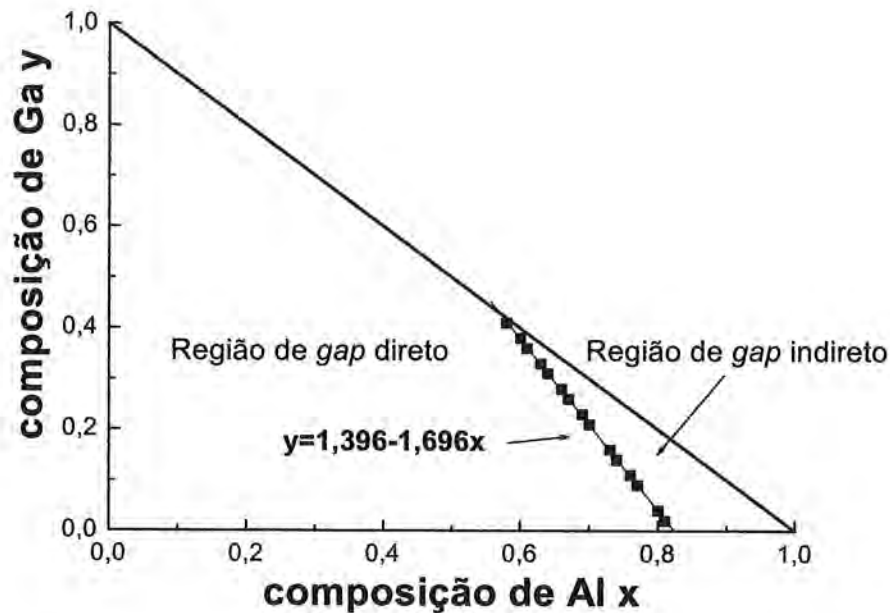


Figura 3.17: Linha de transição da região de *gap* direto a região de *gap* indireto no plano de composição  $(x, y)$ , para a liga  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ .

Para o cálculo do *gap* de energia no caso das ligas AlGaInAs e AlGaInP utilizamos um procedimento diferente do que no caso da liga de nitreto. Como já foi dito, os cálculos dos aglomerados são realizados para supercélulas de 16 átomos, em que os pontos de alta simetria  $\Gamma$ , X, L e K da primeira zona de Brillouin da estrutura zinblende equivalem ao mesmo ponto  $\mathbf{k}=(0,0,0)$  na específica simetria da célula de 16 átomos. No caso dos nitretos, sempre temos o mínimo da banda de condução no ponto  $\Gamma$  (ou X) seguido pelo ponto X (ou  $\Gamma$ ), que são facilmente identificáveis pela degenerescência do nível (não degenerado para o  $\Gamma$  e tridegenerado para o X, embora esta última degenerescência seja quebrada ou removida em aglomerados menos simétricos). Mas, no caso dos fosfetos e arsenetos os estados L (quadridergenerado) e o estado K (tridergenerado) embora nunca correspondam ao estado de mínima diferença, freqüentemente aparecem entre os estados  $\Gamma$  e X. Este fato, aliado à quebra de degenerescência em configurações menos simétricas, torna impossível a identificação dos estados para estes sistemas. A abordagem adotada é a de tomarmos apenas a diferença entre o mais alto estado ocupado e o mais baixo desocupado no ponto  $\mathbf{k}=(0,0,0)$ . Além disso, apenas apresentaremos os casos de maior interesse para estes sistemas, como as linhas de composição em que a liga AlGaInAs é "casada" com o InP e a liga AlGaInP é "casada" com o GaAs.

O resultado para a liga AlGaInAs é mostrado na Figura 3.18. A curva foi corrigida, pela soma da expressão  $0,8269 + 0,0784x$  que leva o *gap* de energia dos extremos, que correspondem a ligas ternárias, a ser igual ao valor medido experimentalmente (0,75 eV para a liga  $\text{Ga}_{0,47}\text{In}_{0,53}\text{As}$  e 1,47 eV para a liga  $\text{Al}_{0,48}\text{In}_{0,52}\text{As}$  [93]). Podemos ajustar a curva por uma função quadrática para obtermos o parâmetro *bowing* ( $b$ ), ou o coeficiente

da variável ao quadrado, que indica o quanto o *gap* de energia em função da composição se distancia da linearidade. Obtivemos, então, as seguintes expressões, escrevendo dependente de  $x$  ou de  $z$ :

$$\begin{aligned} E_{\text{gap}}(x) &= 0,75 + 0,964x + 1,117x^2 \\ E_{\text{gap}}(z) &= 0,75 + 0,463z + 0,257z^2 \end{aligned} \quad (3.8)$$

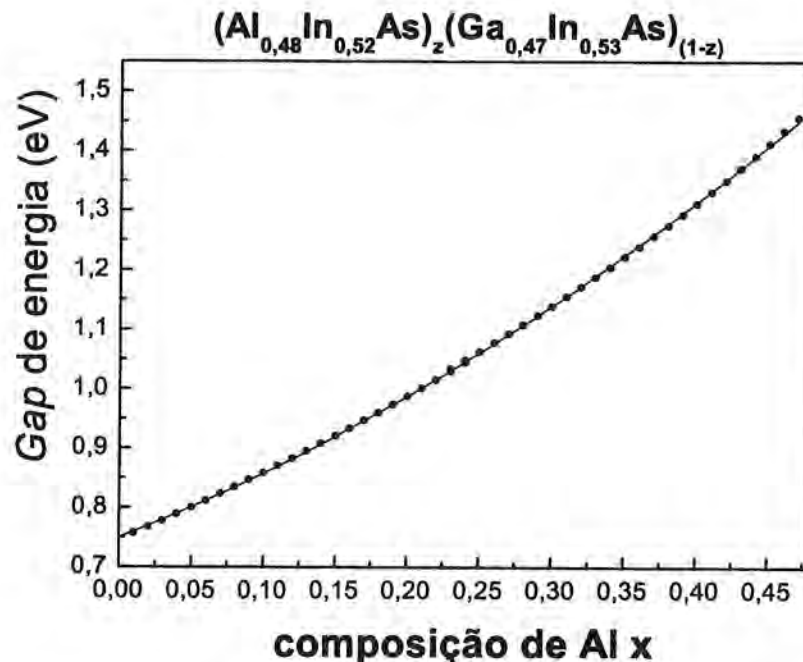


Figura 3.18: *Gap* de energia em função da composição de Al para a liga  $(\text{Ga}_{0,47}\text{In}_{0,53}\text{As})_z(\text{Al}_{0,48}\text{In}_{0,52}\text{As})_{1-z}$ , com  $z$  variando de 0 a 1 ( $x = 0,48z$ , variando de 0 a 0,48), condição em que esta liga é "casada" com o InP. Os círculos cheios são resultados do cálculo e a linha cheia corresponde ao ajuste.

Notamos que o ajuste quadrático ao resultado calculado (círculos cheios) é muito bom, ou seja, um parâmetro *bowing* constante descreve perfeitamente o *gap* de energia em função da composição neste sistema. Para efeito de comparação, utilizaremos o coeficiente *bowing* para a expressão dependente de  $z$ . A caracterização inicial desta liga quaternária foi feita por Olego e colaboradores, que obtiveram um *bowing* para um *gap* de energia direto de 0,20 eV [1]. Medidas subsequentes de experiências de fotoluminescência (PL) de Kopf e colaboradores [118] e Cury e colaboradores [119] mostram uma variação linear no *gap* de energia. Já Böhrer e colaboradores [120], com medidas de PL à baixa temperatura indicam um alto valor de 0,68 eV para o coeficiente *bowing*. Fan e Chen [121] obtiveram um valor de 0,225 eV para  $b$  entre os dois extremos desta condição de "casamento" de constante de rede com o InP. Nosso valor de 0,257 eV está em ótimo acordo com os trabalhos de Olego e colaboradores [1] e Fan e Chen [121]. Além disso, baseado em todos estes resultados, no artigo de revisão de I. Vurgaftman, J. R. Meyer e L. R. Ram-Mohan [122] sobre parâmetros de banda em compostos e ligas do tipo III-V, eles sugerem por

uma média o valor de 0,22 eV para  $b$ , também em ótimo acordo com nosso resultado. Em outro trabalho teórico de Shen e colaboradores [101], utilizando o método *Tight Binding* com a Aproximação do Cristal Virtual para compor a liga, a qual é uma abordagem bem menos rigorosa que a nossa, os autores obtiveram um valor de  $b$  aproximadamente nulo.

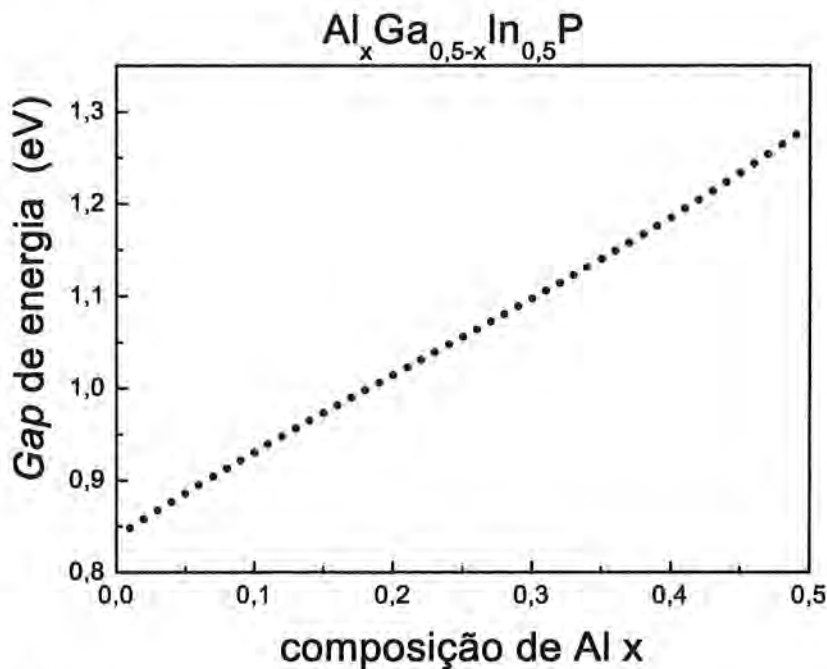


Figura 3.19: *Gap* de energia, em função da composição de Al  $x$ , para a liga  $\text{Al}_x\text{Ga}_{0,5-x}\text{In}_{0,5}\text{P}$ , condição em que esta liga é casada com o GaAs.

Por último, apresentamos o resultado para o *gap* de energia da liga AlGaInP nas composições em que este sistema é "casado" com GaAs, ou seja,  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{In}_{0,5}\text{P}$ . A determinação do parâmetro *bowing*, neste caso, é mais complicada do que no caso do AlGaInAs, pois existe uma transição de energia *gap* direto para indireto em torno de  $x = 0,25$  [123]. Alguns trabalhos indicam a inexistência de *bowing* para o comportamento desta curva [124, 125]. No entanto, outras experiências de *PL*, *PL* por excitação (*PLE*) [123], eletro-refletância [126], indicam um pequeno *bowing* entre 0,11 e 0,18 eV. Apresentamos o resultado para a variação do *gap* de energia em função da composição de Al  $x$  na Figura 3.19, em que não realizamos nenhuma correção no sentido de deslocar a curva a valores de *gap* experimentais. Notamos um comportamento quase linear, apenas com pequenas flutuações. Não é possível se notar uma transição para *gap* indireto, que seria dada por uma mudança brusca na direção da curva. Como para cada composição específica, são considerados todos os 141 aglomerados, qualquer mudança brusca na propriedade é suavizada. De qualquer forma, realizamos um ajuste quadrático nesta curva e obtivemos um valor de *bowing* de 0,10 eV o qual é pequeno e coerente com os valores experimentais. No entanto, se consideramos a condição  $x < 0,25$  o que corresponde a região de *gap* direto, obtemos um *bowing* de -0,30 eV, o que é completamente dispare com os resultados experimentais. Isto é uma indicação de que a simplificação que adotamos

neste cálculo, e que funcionou muito bem no caso do  $AlGaInAs$ , não consegue descrever o caso da liga  $AlGaInP$ . Isto ocorre devido à transição de *gap* direto para indireto que temos neste caso específico.

### 3.6 Mecanismo de emissão de luz na liga $AlGaInN$ e sua relação com aspectos termodinâmicos

Como verificamos na seção 3.4, as ligas quaternárias  $AlGaInAs$  e  $AlGaInP$  são muito estáveis termodinamicamente. Como a distribuição homogênea dos átomos nestes sistemas tem energia mais baixa, não se tem nenhuma dúvida a respeito de que a emissão de luz ocorre via uma transição banda a banda. Ao mesmo tempo, nossos resultados mostram claramente que no caso da liga de nitreto  $AlGaInN$ , a distribuição homogênea dos átomos é instável em muitos casos. Estes fenômenos são confirmados experimentalmente, em trabalhos [12,127] que verificam a existência de separação de fase neste sistema. Além disso, também é atribuída a intensa emissão UV à formação de estados confinados nestas inhomogeneidades de composição, já que conjuntamente com as evidências da separação de fase, observa-se a melhor qualidade de emissão da liga quaternária  $AlGaInN$  quando comparada com a ternária  $AlGaN$  [8]. Parece natural a associação destes dois fatos, que ocorrem simultaneamente, para se chegar à conclusão de que o confinamento dos portadores nas regiões dos aglomerados leva a melhor qualidade de emissão, já que este é um fenômeno que não ocorre na liga  $AlGaN$ . No entanto, existem outros trabalhos que mostram resultados indicando uma emissão com energia mais baixa, além da emissão UV nas ligas quaternárias. Feng e colaboradores, num trabalho de 2003, mostram uma dupla emissão [14] no espectro de PL de uma liga  $Al_{0,15}Ga_{0,83}In_{0,02}N$ , que é mostrado na Figura 3.20. Existe um pico no UV (pico A), como normalmente é observado, conjuntamente com uma emissão mais baixa no verde (pico C). Este trabalho atribui a emissão com frequência mais baixa a estados confinados em regiões ricas em In, também observadas com experiências de raios-X na mesma amostra. Um ponto a se ressaltar é que esta emissão, com energia mais baixa, é absolutamente não desejada, pois, por exemplo, inviabilizaria a construção de sensores do tipo *solar blind*. Outro trabalho que mostra a emissão no verde é o de Yamaguchi e colaboradores [128]. Com duas amostras que contêm uma quantidade de In muito além da usual ( $Al_{0,60}Ga_{0,02}In_{0,38}N$  e  $Al_{0,21}Ga_{0,61}In_{0,18}N$ ) observa-se apenas um pico de emissão com um mesmo comprimento de onda de 520 nm (que corresponde a luz verde). No entanto, lembramos que nossos cálculos mostraram que para as concentrações dessas amostras observamos um regime de intensa separação de fase. Temos, então, uma aparente contradição de resultados, pois é atribuída à existência de estados confinados as emissões no verde-azul e no UV ao mesmo tempo. Logo, podemos dizer que os mecanismos de emissão na liga quaternária ainda não são totalmente entendidos.

Com o objetivo de explicar estas aparentes contradições, compararemos a emissão de

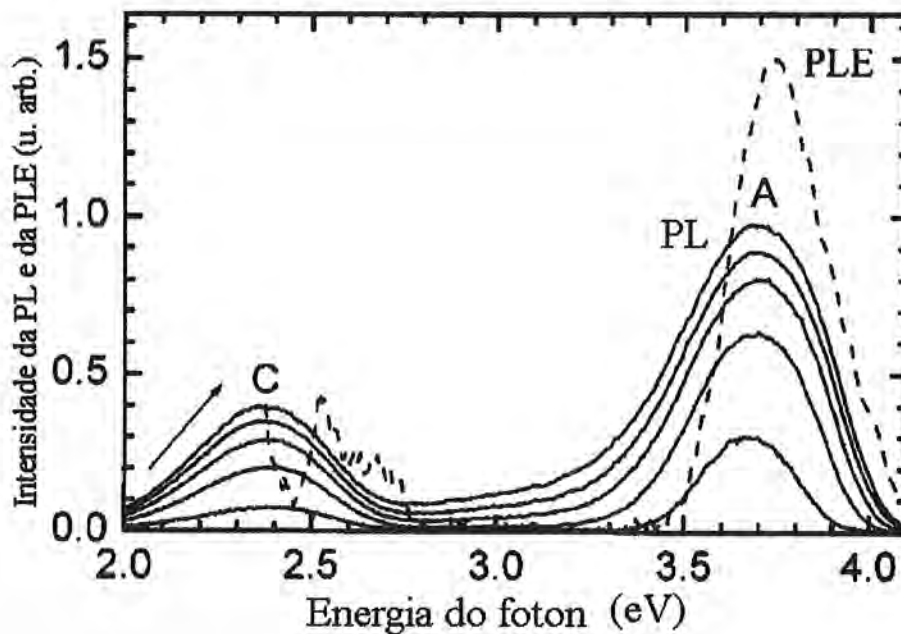


Figura 3.20: Experiências de fotoluminescência (PL) (linha cheia) e de fotoluminescência de excitação (PLE) (linha tracejada), que mostram a dupla emissão (pico A correspondente à emissão no UV e pico C correspondente à emissão no verde) observada na liga quaternária  $\text{Al}_{0,15}\text{Ga}_{0,83}\text{In}_{0,02}\text{N}$ , como extraída da referência [14].

diversas amostras da liga quaternária crescida sobre GaN com nosso resultado teórico obtido pelo método *GQCA*, bem como descreveremos em mais detalhes o processo de separação de fase na liga AlGaInN. Esta discussão, também consta dos trabalhos já publicados [104, 109, 110]. Do ponto de vista teórico, existem trabalhos na literatura que obtiveram apenas as propriedades termodinâmicas da liga AlGaInN utilizando modelos simplificados [17, 100], mostrando um grande *gap* de miscibilidade. Podemos, com o método *GQCA*, calcular o *gap* de energia da liga quaternária AlGaInN em função da composição. Para isto, fazemos uma correção linear, que depende da composição, ao nosso resultado obtido para o *gap* de energia da liga  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$  (pela conjunção de cálculos *LDA* e do próprio método *GQCA*), de modo que no limite dos compostos binários AlN ( $x \rightarrow 1$ ), GaN ( $y \rightarrow 1$ ) e InN ( $(1-x-y) \rightarrow 1$ ) obtemos os *gaps* de energia experimentais para a fase wurtzita (6,2, 3,4 e 0,7 eV, respectivamente [114–116]). Outro ponto importante a se ressaltar, é que, fazendo esta comparação, estamos assumindo a aproximação de que a contribuição não linear na variação do *gap* de energia em função da composição para liga AlGaInN na estrutura wurtzita, é igual à mesma variação para a liga AlGaInN na estrutura zinblende (que foi calculada neste trabalho). Na Tabela 3.4 comparamos o resultado de experiências de fotoluminescência, para amostras espessas da liga quaternária AlGaInN crescidas sobre GaN, com nossos resultados para o *gap* de energia obtidos com o método *GQCA*. Notamos que obtemos ótima concordância entre o valor teórico do *gap* de energia, que corresponde à uma emissão devida a uma



Tabela 3.4: Comparação entre o valor calculado ( $E_{gap}^{calc.}$ ) e o valor experimental do *gap* de energia ( $E_{gap}^{exp.}$ ) para diversas amostras da liga AlGaInN crescida sobre o GaN. Para isto, fazemos uma correção linear, em função da composição, ao resultado para o *gap* de energia ( $LDA + GQCA$ ), de modo que no limite dos compostos binários AlN ( $x \rightarrow 1$ ), GaN ( $y \rightarrow 1$ ) e InN ( $(1 - x - y) \rightarrow 1$ ) obtemos os *gaps* de energia experimentais para a fase wurtzita (6,2, 3,4 e 0,7 eV, respectivamente [114–116]).

Referência	$(1 - x - y; x)$	$E_{gap}^{exp.}$	$E_{gap}^{calc.}$
[79]	(0,03; 0,10)	3,41	3,51
[129]	(0,02; 0,10)	3,65	3,55
[130]	(0,04; 0,14)	3,47	3,56
[8]	(0,026; 0,124)	3,58	3,58
[77]	(0,10; 0,03)	2,98	3,04
[127]	(0,026; 0,124)	3,58	3,58
[14](pico A)	(0,02; 0,15)	3,70	3,68
[14](pico C)	(0,02; 0,15)	2,37	3,68
[128]	(0,18; 0,21)	2,38	3,18
[128]	(0,38; 0,60)	2,38	3,40

transição entre bandas na liga quaternária, e a emissão verificada pelas experiências de fotoluminescência para a maioria das amostras. O erro máximo que obtemos considerando só os sete primeiros dados, de cima pra baixo, é de 100 meV. As exceções são os últimos três casos, para os quais o erro é de no mínimo 800 meV. Em particular, observamos que se a emissão das amostras do trabalho de Yamaguchi e colaboradores [128] fosse proveniente da matriz quaternária de AlGaInN, deveria ser de 365 nm (3,40 eV) e 390 nm (3,18 eV), respectivamente para as ligas  $Al_{0,60}Ga_{0,02}In_{0,38}N$  e  $Al_{0,21}Ga_{0,61}In_{0,18}N$ , e não de 520 nm (2,38 eV) como foi medido. Logo, podemos dizer, com boa margem de segurança, que estas últimas emissões não devem ser provenientes de uma transição banda-banda. Feng e colaboradores [14] atribuem esta emissão, com energia mais baixa que a emissão UV, à fases ricas em In que formam estados localizados. Portanto, nossos resultados mostram que a frequência de emissão no UV, está em bom acordo com a suposta emissão que viria de um processo banda a banda na maioria dos casos.

Passemos agora aos resultados termodinâmicos. Analisando com mais rigor os resultados para a liga AlGaInN, notamos que além dos dois regimes de uma distribuição completamente aleatória dos átomos e de separação de fase, nós também observamos um regime intermediário, no caso dos nitretos, como se segue. Neste caso, a afinidade In-In não é tão grande mas desvia claramente da unidade e a afinidade Al-In é menor que 1. Em outras palavras, o sistema apresenta flutuação de composição no sentido da liga ternária GaInN se separar. Na Figura 3.21 nós mostramos o comportamento das ligas AlGaInN, AlGaInP e AlGaInAs, cada uma em sua temperatura típica de crescimento, e também no mesmo intervalo de composições  $x$  e  $y$  para efeito de comparação. No

caso dos nitretos, o regime intermediário ocorre para composição de In menor que 4 % ( $\alpha_{\text{In-In}} \approx 1,5$ ,  $\alpha_{\text{Al-In}} \approx 0,7$ , e  $\alpha_{\text{Ga-Ga}} = \alpha_{\text{Ga-In}} \approx 1,0$ ). Ao mesmo tempo, notamos que no caso das duas outras ligas quaternárias, a distribuição de átomos é aleatória em todo o intervalo. Logo, é importante ressaltar que este regime intermediário é um típico efeito nos nitretos.

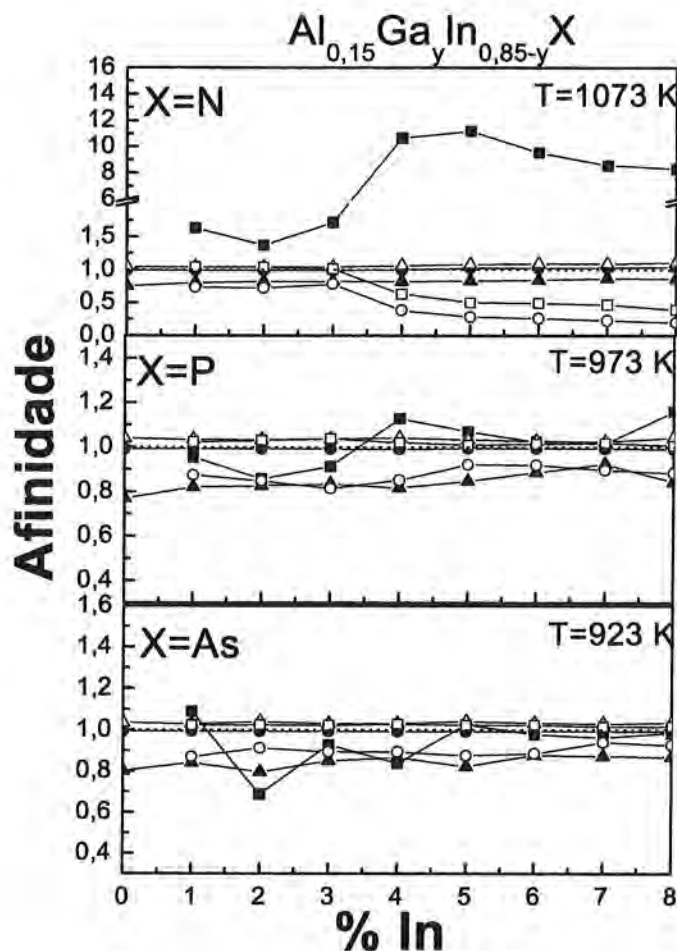


Figura 3.21: Afinidades como função da composição de In para o sistema  $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_y\text{In}_{0.85-y}\text{X}$ , X= As, P ou N. O cálculo é executado para as típicas temperaturas de crescimento: 1073 K para a liga AlGaInN, 973 K para a liga AlGaInP e 923 K para a liga AlGaInAs. As afinidades são representadas por: triângulos cheios (Al-Al), círculos cheios (Ga-Ga), quadrados cheios (In-In), triângulos vazios (Al-Ga), círculos vazios (Al-In), quadrados vazios (Ga-In).

Podemos exemplificar melhor este comportamento, visualizando a distribuição de átomos na célula Monte Carlo na Figura 3.22. Observamos a formação de aglomerados de GaInN na célula com 3 % de In. Nós acreditamos que este comportamento está relacionado com os aglomerados recentemente observados por Chen e colaboradores [127], por experiências de microscopia eletrônica e micro-Raman. No mesmo trabalho, através de experiências de catodoluminescência, que é mostrada na Figura 3.23, consegue-se diferenciar emissões internas e externas aos aglomerados de GaInN, indicando que: (i) a

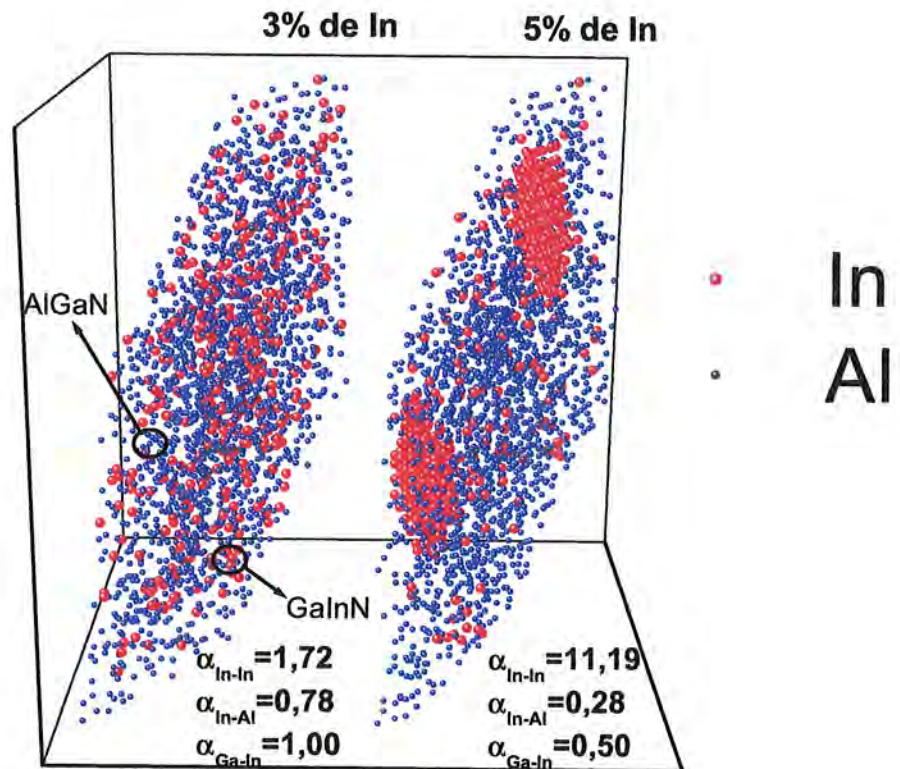


Figura 3.22: Distribuição termodinamicamente estável dos átomos na célula Monte Carlo, no caso de formação dos aglomerados de GaInN (3 % de In) à esquerda, e no caso de separação de uma fase rica em In (5 % de In) à direita. Abaixo de cada distribuição mostramos as afinidades correspondentes entre os átomos de In-In, Al-In e Ga-In. A temperatura em que o cálculo foi realizado é de  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a quantidade de Al é de 20 % e apenas os átomos de Al e In são mostrados.

emissão interna tem uma intensidade maior que a emissão na matriz, e a mesma frequência da emissão macroscópica da amostra (emissão verificada por uma experiência de PL em toda a amostra) e (ii) embora a emissão da matriz tenha uma intensidade bem menor, difere só em 123 meV da emissão do sistema confinado. Acreditamos que este último resultado explica a boa concordância que obtemos entre o resultado teórico obtido para o *gap* de energia da liga quaternária AlGaInN e o resultado experimental, se a emissão das amostras advir mesmo de estados confinados de GaInN. Analisando os resultados, nós acreditamos que este resultado experimental, conjuntamente com nossa descrição microscópica da distribuição dos átomos (que prevê a formação dos aglomerados de GaInN), são fortes evidências de que realmente a emissão UV vem de estados confinados em aglomerados compostos de GaInN. Além disso, o fato da emissão UV ser proveniente de fases separadas, em que ocorrem estados confinados, explica, consistentemente, porque a liga

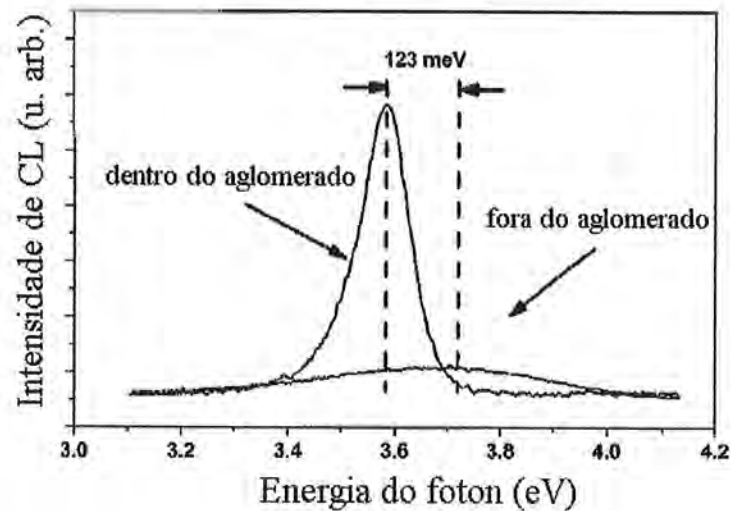


Figura 3.23: Espectro de catodoluminescência (CL) para a liga  $\text{AlGaInN}$ , de Chen e colaboradores, extraída da referência [127], que mostra a emissão de radiação UV de diferentes regiões na amostra: dentro dos aglomerados de  $\text{GaInN}$  e fora destes aglomerados (matriz da liga  $\text{AlGaInN}$ ).

quaternária  $\text{AlGaInN}$  tem uma eficiência de emissão no UV superior à emissão UV na liga ternária  $\text{AlGaIn}$ . Esta última, é devida a um processo de transição banda a banda no cristal, já que não ocorre separação de fase [24] neste caso. No entanto, à medida que se aumenta a concentração de Al na liga  $\text{AlGaIn}$  (aumentando o *gap* de energia, e portanto nos deslocando na direção do UV com curtíssimos comprimentos de onda), sua qualidade cristalina piora devido a problemas inerentes ao seu próprio crescimento, o que leva à baixa eficiência de emissão.

Na Figura 3.22 também é mostrada a célula Monte Carlo para o caso com 5 % de In. Neste caso, o sistema apresenta um efeito bem mais intenso, com separação de fase no sentido de formar regiões ricas em InN. Acreditamos que estas regiões muito ricas em InN são responsáveis pela emissão no verde na liga quaternária  $\text{AlGaInN}$ , observada nos trabalhos de Feng e colaboradores [14] e Yamaguchi e colaboradores [128], já que o InN apresenta um *gap* de energia menor do que da liga  $\text{GaInN}$ .

Finalmente, baseado nestes resultados e conjuntamente com a análise anterior das propriedades eletrônicas, propomos um modelo para explicar as várias emissões observadas nesta liga quaternária: (i) Para baixas composições de In e/ou Al, não existe separação de fase, mas, sim, uma flutuação na distribuição dos átomos no sentido de formar aglomerados compostos pela liga ternária  $\text{GaInN}$ . Neste caso, existem dois processos que podem gerar a emissão no UV: (a) estados confinados nestes aglomerados de  $\text{GaInN}$ , que os trabalhos experimentais indicam apresentar uma emissão muito mais intensa e eficiente e (b) a própria matriz da liga quaternária, processo que possui baixa eficiência. (ii) Para mais altas composições de In e/ou Al, ocorre a separação de fase, formando regiões muito ricas em In. Neste caso, pode ocorrer a coexistência da emissão UV e de luz verde advindas

destas regiões ricas em In [14], ou só esta última no caso de uma grande quantidade de In na amostra [128]. Isto ocorre pois, se aumentamos a quantidade de In e/ou Al, a formação de regiões ricas em In se torna mais e mais efetiva. Isto claramente aparece em nossos resultados através da porcentagem de vizinhos In-In, que tendem para um valor máximo.

Resumindo esta seção, podemos dizer que nossa descrição microscópica da distribuição dos átomos na liga AlGaInN, em conjunto com as evidências experimentais, são fortes evidências de que tanto a emissão no UV quanto a emissão mais baixa no verde vêm de estados confinados, respectivamente em aglomerados de GaInN e em regiões muito ricas em In. Dada a grande instabilidade termodinâmica deste sistema, a emissão banda a banda da matriz deve ser muito pouco eficiente, embora sua suposta frequência de emissão (obtida por nós pelo método *GQCA*) esteja em muito bom acordo com as frequências de emissão no UV emitidas pelas amostras, na maioria dos casos.



# Capítulo 4

## Estudo dos semicondutores magnéticos diluídos: MnN e a Liga digital (Ga,Mn)N

### 4.1 Introdução

Nos últimos anos, o campo da *spintrônica*, que tem como fundamento o uso da propriedade do *spin* dos portadores no processo de transporte de informação, tem emergido como uma nova fronteira para o futuro na Física de dispositivos integrados [36]. Esta nova tecnologia pode ser realizada pela combinação da eletrônica convencional com o magnetismo, em que tanto a engenharia de *gap* como o controle das propriedades magnéticas seriam utilizados. Como resultado do esforço de pesquisa nesta direção, novos dispositivos baseados em *spin* têm sido propostos [36]. Os materiais mais promissores para este tipo de aplicação são os chamados Semicondutores Magnéticos Diluídos (SMD) baseados nos compostos III-V, constituindo-se em sistemas sob intensa investigação atualmente. Eles são formados pela dopagem de metais de transição como o Mn, Cr, etc., em semicondutores convencionais como o GaAs [39] e, podem, facilmente, fornecer uma conexão entre propriedades semicondutoras e magnéticas. Os semicondutores oferecem várias vantagens com relação aos metais magnéticos para aplicação em *spintrônica*, como um "tempo de vida de *spin*" longo [131], coerência de *spin* persistente [132] e a automática compatibilidade estrutural com os semicondutores que são crescidos epitaxialmente. De modo geral, estes materiais apresentam a excelente propriedade de serem meio-metais [32], ou seja, são metais para uma projeção de *spin* e semicondutores para a projeção oposta, o que facilita extremamente o transporte e a injeção de portadores polarizados [33], requisitos básicos para que dispositivos em *spintrônica* venham a funcionar. Por esta razão, a injeção de correntes polarizadas, que são formadas basicamente por portadores com mesma projeção de *spin*, provenientes dos SMD tem sido mais bem sucedida do que a injeção proveniente de metais. Evidências de polarização de *spin* nestes sistemas já foram demonstradas [38]. Entre os SMD, o GaAs dopado com Mn tem sido o sistema mais es-

tudado. Este sistema tem uma temperatura de Curie ( $T_C$ ), que é a máxima temperatura em que o sistema apresenta ordem magnética, que não excede 110 K [40]. No entanto, um critério chave para a seleção de um material para a aplicação em *spintrônica*, é que este possua uma  $T_C$  prática, isto é, maior que 300 K. No entanto, foi obtido teoricamente por Dietl [41] que semicondutores com *gap* de energia grande, como os nitretos, por exemplo, formando a liga  $Mn_xGa_{1-x}N$ , são os mais promissores candidatos para se atingir altas temperaturas de transição magnética. Isto já foi observado experimentalmente em diversos trabalhos [43–47], embora ainda exista muita discussão a respeito dos mecanismos que levariam a este efeito. Por exemplo, aglomerados magneticamente ativos, ou fases secundárias, podem estar presentes na liga aleatória, e assim, muitos mecanismos diferentes poderiam contribuir para o comportamento magnético observado.

Uma abordagem alternativa é a utilização de super-redes magnéticas, ao invés de ligas com distribuição aleatória dos átomos [133]. Estas estruturas são chamadas de Heteroestruturas Ferromagnéticas Digitais (HFDs) e são formadas por camadas finas ou subcamadas magnéticas (MnAs, por exemplo) embebidas em camadas mais espessas de semicondutor (GaAs, por exemplo), com o objetivo de formar uma super-rede (GaAs/MnAs). As camadas de semicondutores, conhecidas como espaçadores, ajudam a relaxar o tensionamento produzido pela inclusão do átomo magnético, e permitem, com o aumento de sua espessura, o desacoplamento das camadas magnéticas. Uma de suas principais vantagens é o fato de que esta abordagem possibilita uma concentração local dos átomos magnéticos muito maior se comparada com o caso da liga aleatória. Nestas estruturas, a ordem magnética ocorre em um sistema quase-bidimensional, permitindo o controle da posição dos átomos magnéticos ao longo da direção de crescimento. Outro ponto, é o fato deste sistema ser muito propício para se investigar a escala de distância das interações magnéticas. Ressaltamos ainda que a dinâmica das interações é diferente se comparada aos SMD usuais (ligas com distribuição aleatória de átomos), gerando uma física rica e complexa [134]. A HFD mais estudada é a GaAs/ $Mn_xGa_{1-x}As$  e um ponto interessante a se observar é que, apesar de concentrações altas como 50 % serem obtidas com poucas monocamadas de MnAs, esperando-se portanto uma alta temperatura de Curie, na prática, a temperatura obtida é mais baixa do que no caso da liga aleatória ( $T_C \sim 50$  K) [54]. Outras características observadas são: (i) as camadas individualmente já são ferromagnéticas, (ii)  $T_C$  depende da composição de Mn na camada e diminui à medida que se aumenta a espessura da camada espaçadora de GaAs. No entanto, a partir de uma certa espessura de separação, ocorre a saturação de  $T_C$ . Esse efeito não é esperado, segundo o modelo de Zener [42] para sistemas tridimensionais, pois quando separamos as camadas magnéticas estamos diminuindo a composição global de Mn no sistema. Estes resultados sugerem que estas HFDs apresentam um comportamento bidimensional e, ao mesmo tempo, mostram a complexidade e a dificuldade de se entender os fenômenos que aí estão ocorrendo. Boselli e colaboradores [135] estudaram a ocorrência de ferromagnetismo num sistema composto por duas camadas de (Ga,Mn)N numa matriz de GaN,



usando simulações Monte Carlo, e chegaram a temperaturas de transição neste sistema uma ordem de magnitude maiores do que o sistema análogo (Ga,Mn)As. Até onde sabemos não existem trabalhos experimentais envolvendo a heteroestrutura GaN/MnN. No entanto, Cui e colaboradores [136] estudaram multicamadas de GaN/Mn, ou seja com uma monocamada de Mn entre planos de Ga e N. O principal resultado deste trabalho é a observação de que o Mn neste sistema induz à formação local da fase cúbica, de modo a se ter uma heteroestrutura constituída por camadas de GaN na estrutura zinblende seguidas por camadas de GaN na fase wurtzita (GaN-w/GaN-zb/GaN-w).

Neste Capítulo, estudaremos sistemas relacionados, e ao mesmo tempo alternativos à liga aleatória  $Mn_xGa_{1-x}N$ . Começamos estudando o MnN que é obtido no limite de 100 % de concentração de Mn na liga SMD  $Mn_xGa_{1-x}N$ . Além disso, o próprio Nitreto de Manganês (Mn-N) é muito interessante, devido às suas propriedades magnéticas, existindo em diversas fases como  $Mn_4N$ ,  $Mn_2N$ , etc. A chamada fase  $\theta$  (o próprio MnN) tem estado fundamental AFM com uma temperatura de transição da fase magnética (temperatura de Neel) de 650 K e estrutura do NaCl tetragonal distorcida [137]. Otimizamos este sistema, pela obtenção de suas constantes de rede, nas estruturas zinblende e wurtzita [107], que são as estruturas que a liga  $Mn_xGa_{1-x}N$  pode ser formada. Verificamos também os efeitos do tensionamento hidrostático e biaxial nas suas propriedades magnéticas e eletrônicas. Obtemos, como principal resultado, que o MnN tem estado fundamental FM na estrutura wurtzita. A seguir, unindo as boas características já expostas de que nitretos e super-redes magnéticas apresentam, usamos o método rigoroso adotado neste trabalho para estudar em particular a heteroestrutura GaN/MnN. Os dois principais parâmetros que definem este sistema são: (i) a largura da camada de MnN, em que efetuamos uma diminuição gradual, de 6 camadas até camadas fracionadas, e (ii) a largura da camada espaçadora de GaN. Nossos resultados indicam que para até 2 camadas de MnN o estado fundamental é FM, sendo o sistema metálico. Para o caso de 1 camada, com separação de 5 camadas de GaN ou mais, temos um aumento drástico do momento magnético se comparado aos casos anteriores. Isto ocorre pois, temos uma transição para um sistema bidimensional. Além disso, o estado AFM tem energia mais baixa. Por último, estudamos subcamadas de MnN, com um estudo rigoroso do caso padrão  $Mn_{0,5}Ga_{0,5}$ . Notamos que, o estado fundamental depende fortemente da distribuição dos átomos, podendo ser AFM ou FM, sendo que neste último temos sempre um sistema meio metálico, com momento magnético inteiro de  $4 \mu_B$  por átomo de Mn. Destacamos ainda que, este sistema de camada fracionada de Mn, é complexo, e exige um tratamento estatístico como no caso das ligas do Capítulo anterior. Esta análise está em andamento no momento, utilizando-se o método Monte Carlo.

## 4.2 Cálculos de Primeiros Princípios

Para o cálculo de todos os sistemas estudados neste Capítulo utilizamos o método *PAW* [53], explicitamente pelo código *VASP*. A mudança com relação ao método dos pseudopotenciais *US*, utilizados no Capítulo anterior, foi realizada porque o método *PAW* é mais preciso no tratamento de sistemas magnéticos. No início das simulações do MnN-zb, utilizamos o funcional de troca e correlação *LDA* obtido no esquema de Ceperley-Alder e na parametrização de Perdew e Zunger [60]. No entanto, obtínhamos um estado fundamental NM para a constante de rede otimizada de 4,19 Å, em que os estados FM e AFM não eram estáveis. Adotamos, então, para o potencial de troca e correlação, a aproximação do gradiente generalizado (*GGA*), na versão proposta por Wang e Perdew [61]. Com esta nova abordagem, obtivemos o estado fundamental magnético de acordo com outros cálculos [138,139] da literatura e evidências experimentais [137]. Além disso, é bem conhecido que a constante de rede obtida com o funcional de troca e correlação *GGA* é maior que a constante de rede obtida pela densidade local (*LDA*). Também foi verificado que, as correções do gradiente generalizado para a energia de troca e correlação influenciam a ordem magnética dos *spins* nos sistemas. Ressaltamos, então, que todos os cálculos realizados neste Capítulo foram realizados com o potencial de troca e correlação proposto por Wang e Perdew [61].

A realização dos cálculos de sistemas magnéticos exige a inicialização do sistema com uma densidade de carga com polarização de *spin* prévia (expressão 2.6), relativa à configuração magnética que se tem por objetivo simular. Isto é feito no código *VASP* pela especificação dos momentos magnéticos iniciais nos átomos. Por exemplo, o estado FM do MnN-w (2 átomos de Mn por célula unitária) é inicializado com  $9 \mu_B$  para cada átomo de Mn, enquanto que o estado AFM é inicializado com um átomo de Mn com  $9 \mu_B$  e o outro átomo com  $-9 \mu_B$ , com o valor do momento magnético do sistema convergindo para o seu valor autoconsistente durante o cálculo. No entanto, estas soluções autoconsistentes com uma densidade de carga com polarização de *spin* são as vezes muito difíceis de serem convergidas. É necessário sempre começar o cálculo com altos valores para o momento magnético em cada átomo, já que é muito comum a convergência para estados não magnéticos, ou no caso de se começar o cálculo impondo o estado AFM, termos a convergência para um estado FM ou mesmo ferrimagnético. Algumas técnicas utilizadas para a melhor convergência das configurações foram: (i) começar o cálculo a partir de um cálculo não magnético já realizado e, (ii) a fixação do momento total da célula em zero, no caso das configurações AFM. Outro ponto muito importante é que, nestes cálculos, com polarização de *spin*, nem sempre a autoconsistência leva ao estado fundamental do sistema. Ao longo do processo de convergência do cálculo, principalmente das heteroestruturas GaN/MnN, obtivemos estados convergidos autoconsistentemente, os quais não eram o estado fundamental e que tinham geralmente um momento magnético total baixo. Este problema é solucionado, neste trabalho, forçando momentos magnéticos maiores, que no caso destes sistemas é de no máximo  $4 \mu_B$  por átomo de Mn, obtendo-se então

a convergência. A seguir, com esta densidade polarizada para alto momento magnético iniciamos o cálculo autoconsistente novamente, mas sem o vínculo de momento magnético total fixo, obtendo um novo estado autoconsistente. Logo, o estado fundamental é obtido da comparação da energia total destes estados com momentos magnéticos diferentes. Realizando-se todos os testes mencionados, podemos dizer que, com esta abordagem, temos resultados bem avaliados e que permitem que nossas conclusões sejam consistentes.

Por último, destacamos outros parâmetros utilizados nos cálculos. A energia de corte da expansão em ondas planas é de : (i) 282 eV, no caso das heteroestruturas (parâmetro determinado pelo átomo de Ga) e (ii) 269 eV, no caso do cálculo do MnN (parâmetro determinado pelo átomo de Mn). O número de pontos  $k$ 's foi, cuidadosamente, testado no caso do cálculo do MnN e baseado nestes resultados, estendido ao caso da geometria particular das heteroestruturas, que possuem um comprimento em uma direção (direção  $c$ ) muito maior que o das outras duas. As coordenadas atômicas de todas as supercélulas são relaxadas até a força resultante em cada átomo, que é obtida pelo método de Hellmann-Feynman, ser nula dentro de um dado critério, que foi adotado como sendo uma mudança menor que  $10^{-4}$  eV na energia total do sistema, entre duas mudanças sucessivas nas posições dos átomos.

### 4.3 Estudo do MnN nas estruturas zinblende e wurtzita: efeitos da tensão hidrostática

Nesta seção estudaremos o MnN nas estruturas zinblende (zb) e wurtzita (w) em que os nitretos como AlN, GaN e InN se cristalizam [140]. O objetivo é o de se obter um conhecimento prévio a respeito das ligas diluídas magnéticas como o  $Mn_xGa_{1-x}N$ , por exemplo, já que o MnN é um dos extremos deste sistema. Outro fato é que o próprio binário MnN em si é um sistema muito interessante, com diversos trabalhos experimentais e teóricos recentes na literatura [137–139]. No presente estudo obtemos a otimização geométrica do sistema, o comportamento de suas propriedades magnéticas em função do tipo de estrutura e da variação nas constantes de rede, simulando um tensionamento hidrostático. Este estudo é interessante pois podemos associá-lo a possíveis fases de MnN na própria liga GaMnN. Completando esta seção, fazemos uma descrição dos estados eletrônicos do sistema em função do tensionamento, com o uso da densidade de estados total e também das densidades parciais, projetadas nos sítios, com relação ao momento angular. Em todos estes casos, as densidades de estados são dependentes do *spin*.

A primeira estrutura estudada foi a zinblende. Com o objetivo de calcular os três estados magnéticos (NM, FM e AFM), células com 4 átomos foram usadas. O estado AFM foi modelado como super-redes em que planos de momentos magnéticos "para cima" e "para baixo" ao longo das direções [100] e [111] se sucedem. Na Figura 4.1, a variação da energia total versus a constante de rede é apresentada para os estados NM, FM, AFM[100] e AFM[111]. No gráfico interno mostramos a diferença de energia total

por par de átomos entre os estados AFM[100] ou AFM[111] e o estado FM. O intervalo para o valor da constante de rede é escolhido de forma a incluir os valores das constantes de rede do AlN, GaN e InN. Nós obtivemos que o mínimo global de energia corresponde ao estado AFM na direção [100], com constante de rede de 4,31 Å. O estado NM é o estado fundamental do sistema para constantes de rede menores 4,15 Å. Os estados AFM e FM não são estáveis neste intervalo, com suas correspondentes configurações iniciais mudando para o estado NM durante o processo autoconsistente. Mas com o aumento da constante de rede, os estados magnéticos passam a ser estáveis com o estado AFM [100] se tornando o estado fundamental. No entanto, os estados FM e AFM [111] apresentam mínimos locais na curva de energia total. Um interessante ponto a se notar, é uma suave mudança na inclinação da curva, a qual ocorre para a constante de rede de aproximadamente 4,45 Å na curva correspondente ao estado FM, que indica a existência de dois diferentes MnN-zb com diferentes constantes de rede de equilíbrio acima do valor da constante de rede do GaN (4,55 Å). A diferença de energia entre os estados magnéticos e o estado não magnético aumenta à medida que a constante de rede também aumenta. O estado fundamental ainda muda para o estado AFM[111] para valores da constante de rede acima de 4,65 Å, e para o estado FM acima de 4,95 Å. Em particular, para a constante de rede do InN, o sistema é FM, sendo que nos casos de constante de rede iguais aos valores do AlN e GaN o estado fundamental é o AFM[100].

Para o cálculo da estrutura wurtzita (*w*), nós otimizamos três parâmetros: *c*, *a* e o parâmetro interno *u*, sendo apresentados os valores de *c* e *a* na Tabela 4.1. O parâmetro interno *u* é obtido por relaxações internas nas posições atômicas. O estado AFM é simulado com um átomo de Mn com momento magnético "para cima" e outro com "para baixo" ao longo da direção do eixo *c*. Na Figura 4.2 a energia total é apresentada para os estados NM, FM e AFM para o caso do MnN na estrutura wurtzita otimizada e também para os casos tensionados com as constantes de rede *a* e *c* do AlN, GaN e InN. No caso em que temos a otimização da estrutura para o MnN-*w*, o estado fundamental é o FM ao contrário do caso MnN-*zb*, sendo seguido pelos estados AFM, com uma diferença de 45,13 meV/par e, por último, pelo estado NM. No entanto, a medida que a tensão hidrostática é aplicada levando o sistema às outras constantes de rede, o estado fundamental magnético muda do FM para o caso do AlN para o AFM no caso do GaN. A diferença de energia entre os estados FM e AFM muda de -1,8 meV/par para 31,45 meV/par do AlN para o GaN, respectivamente. No entanto, o estado volta a ser FM para as constantes de rede do InN, com uma pequena diferença de 2,38 meV/par.

Podemos notar mais claramente o efeito do tensionamento analisando a densidade de estados para os casos otimizados e tensionados com as constantes de rede do GaN e InN, sendo este resultado mostrado na Figura 4.3. Notamos, no caso otimizado (a) que o MnN-*w* é um metal, já que a energia de Fermi cruza as bandas de *spin* "para cima" e também *spin* "para baixo". Além disso, a região do topo da banda de valência é formada pelo orbital *d* do átomo de Mn (em vermelho) e o orbital *p* do átomo de N (em

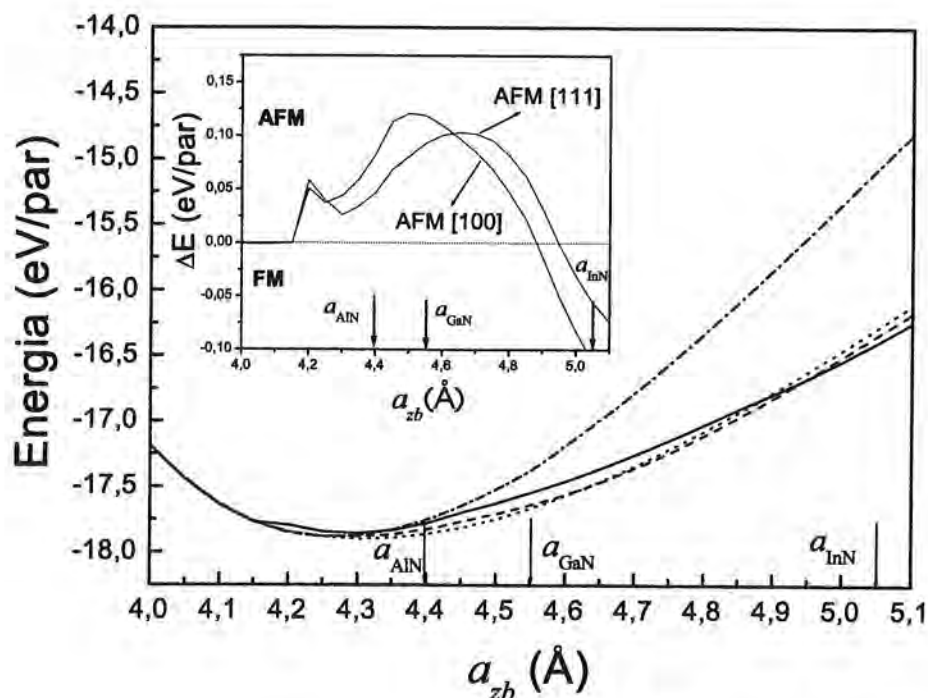


Figura 4.1: Energia total, por par de átomos, versus a constante de rede para a estrutura zinblende do MnN. As linhas sólida, pontilhada, tracejada e pontilhada-tracejada representam respectivamente os estados FM, AFM na direção [100], AFM na direção [111] e NM. O gráfico no canto superior esquerdo mostra a diferença, em energia por par, entre os estados AFM [100] ou AFM [111] e o estado FM.

azul). O efeito do tensionamento no sistema se reflete claramente nos picos de densidade de estados *spin* "para cima" (pico A) e *spin* "para baixo" (pico B) os quais formam o topo da banda de valência no caso do MnN-w otimizado. Observamos que eles vão se separando energeticamente à medida que o volume do sistema se expande, ou seja, vamos das constantes de rede do próprio MnN-w até o InN-w, passando pelo GaN-w. Devido a repulsão entre estes dois picos, o pico B invade o *gap* interno (localizado em torno de -2 eV) no caso (b) e se confunde completamente com os estados com energia um pouco mais baixa no caso (c). Neste caso, o sistema é metal para projeção de *spin* para baixo (com a energia de Fermi cruzando a banda) e semicondutor para a projeção oposta (a energia de Fermi não cruza nenhum estado), ou seja, temos um meio-metal. Logo, dos casos (a) e (b) para o caso (c), ocorre um efeito muito interessante: a transição de um sistema metálico para um sistema meio-metálico (c). Uma outra característica dos meio-metais é que estes sistemas apresentam um valor de momento magnético inteiro. Isto pode ser verificado facilmente notando que o número de elétrons com *spin* "para baixo",  $N \downarrow$ , tem que ser inteiro já que as bandas estão totalmente ocupadas (sistema semicondutor). Como o número total de elétrons ( $N \downarrow + N \uparrow$ ) também é inteiro, isto implica que o momento magnético total  $(N \downarrow - N \uparrow)\mu_B$  seja um número inteiro. Podemos notar que, também

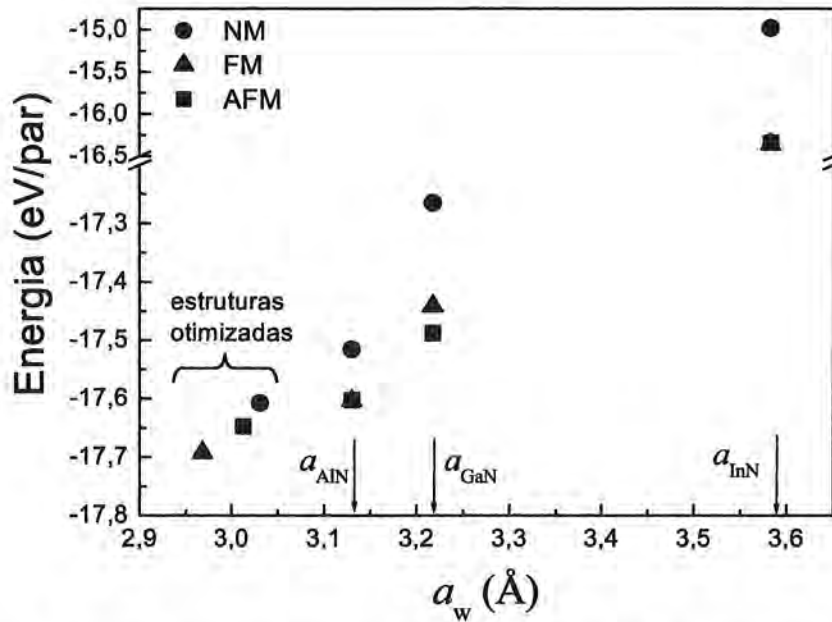


Figura 4.2: Energia total, por par de átomos, para o MnN na estrutura wurtzita, para a constante de rede de mínima energia do próprio MnN (estruturas otimizadas), e para as constantes de rede do AlN, do GaN e do InN. Os triângulos, quadrados e círculos representam, respectivamente, os estados FM, AFM e NM.

existe a mesma transição de metal para meio-metal para a estrutura zinblende, próximo à constante de rede do InN. Na Figura 4.4 mostramos o momento magnético total da célula em função da constante de rede. Vemos que acima do valor de aproximadamente  $4,95 \text{ \AA}$  da constante de rede, o momento magnético do sistema satura no valor inteiro de  $4 \mu_B$  indicando, de acordo com o que foi dito anteriormente, uma transição para um sistema meio-metal. O valor de 4 ocorre pois o átomo de Mn (configuração  $d^5s^2$ ), que possui cinco elétrons no orbital 3d, "perde" um elétron para o cristal a fim de se completar os três elétrons "doados" pelo cátion, que em conjunção com os 5 elétrons do ânion (N neste caso), constituem as ligações covalentes nos semicondutores III-V. Desta forma, os quatro elétrons do orbital 3d estabelecem o momento de  $4 \mu_B$  em uma situação que a interação entre os átomos de Mn no sistema não é tão forte.

Tabela 4.1: Constante de rede otimizada  $a$  (in  $\text{Å}$ ) e razão  $c/a$  para os estados NM, FM, e AFM do MnN- $w$ .

Estado	$a$	$c/a$
NM	3,031	1,633
FM	2,968	1,758
AFM	3,012	1,708

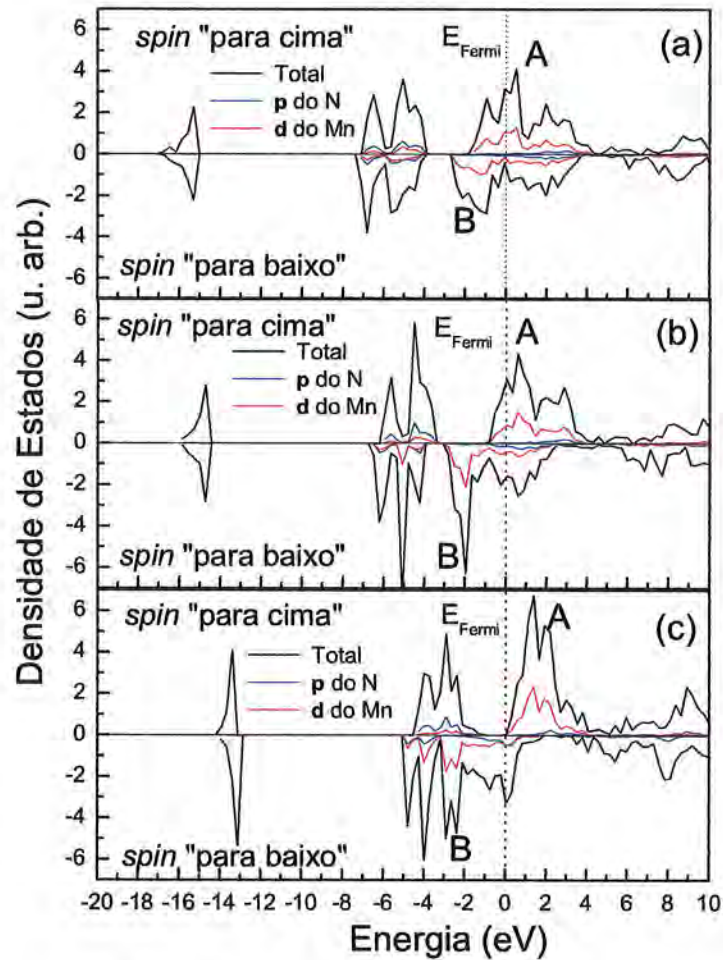


Figura 4.3: Densidade de estados com resolução de *spin* para o MnN FM na estrutura wurtzita, para os casos (a) estrutura otimizada, (b) com as constantes de rede  $c$  e  $a$  do GaN e (c) com as constantes de rede  $c$  e  $a$  do InN. O zero em energia é tomado como a energia de Fermi  $E_{Fermi}$  de cada caso e apresentamos as densidades total, e projetada do orbital  $d$  do átomo de Mn (em vermelho) e  $p$  do átomo de N (em azul). A  $E_{Fermi}$  é indicada por uma linha pontilhada vertical.

Além do valor total do momento magnético, obtivemos o momento magnético em cada átomo de Mn. Isto foi feito com o objetivo de se comparar a variação dos momentos locais para cada estado magnético (FM, AFM[100] e AFM [111]) em função da constante de rede. Esta grandeza é obtida pela diferença entre o número de elétrons com *spin* "para cima" e o número de elétrons com *spin* "para baixo" dentro de uma esfera de referência centrada no átomo de Mn. Para definir o volume desta esfera, utilizamos o raio covalente do próprio átomo de Mn (1,26 Å). A dependência entre a energia total e a constante de rede pode ser, aproximadamente, relacionada com o valor do momento magnético nos átomos de Mn em função da mesma constante de rede. Na Figura 4.5 é apresentado o momento magnético no átomo de Mn em função da constante de rede para os estados FM e AFM na estrutura zinblende do MnN.

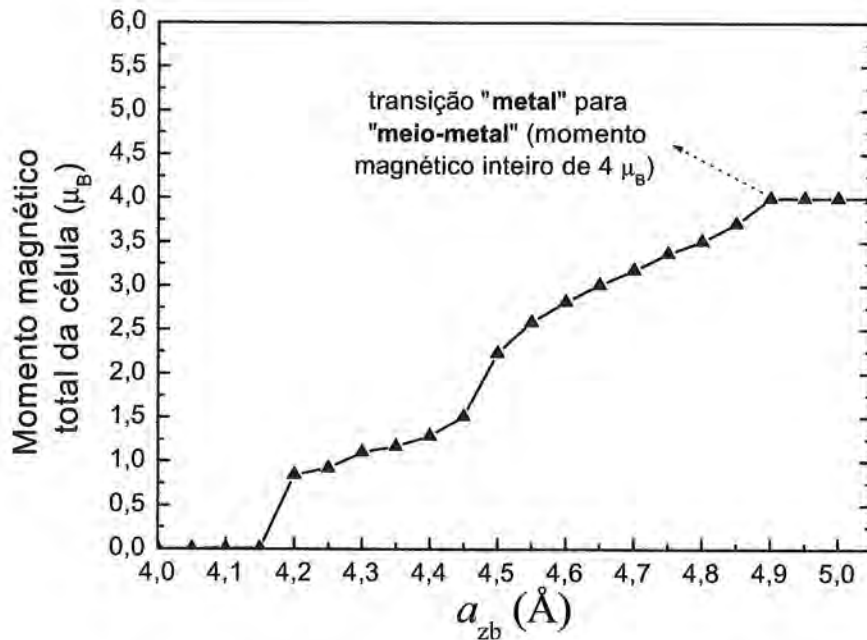


Figura 4.4: Momento magnético total da célula em função da constante de rede para a estrutura zinblende do MnN no estado FM.

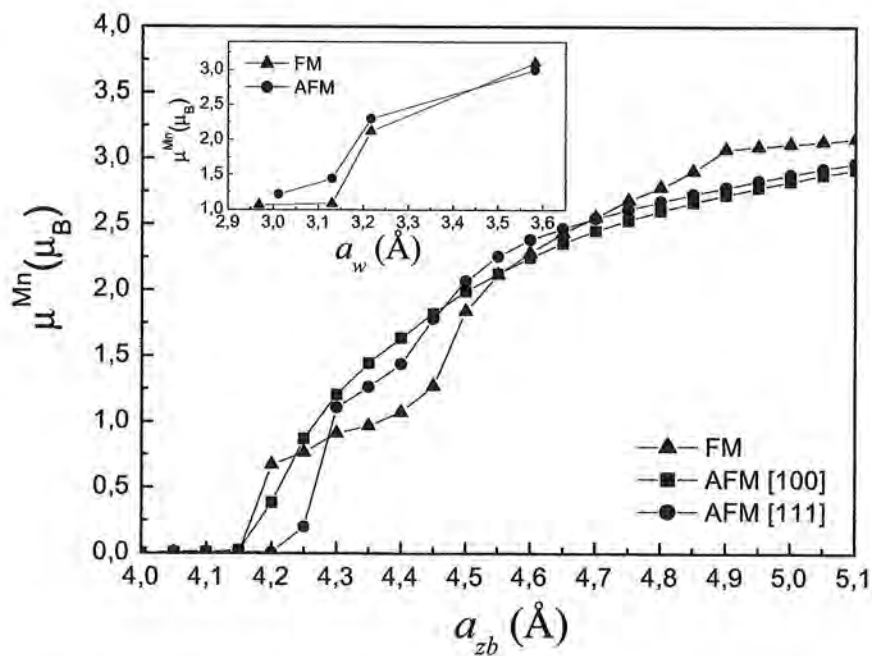


Figura 4.5: Momento magnético local, no átomo de Mn, versus a constante de rede, para o caso da estrutura zinblende do MnN. Os triângulos, quadrados e círculos representam, respectivamente, os ordenamentos FM, AFM na direção [100] e AFM na direção [111]. O gráfico no canto superior esquerdo mostra os resultados para a estrutura wurtzita, para comparação.



O aumento do momento magnético com a constante de rede é observado para os três diferentes estados magnéticos. Ele acontece devido à redução do acoplamento p-d, explicitamente entre o orbital 2p do N e orbital 3d do Mn, quando a constante de rede é aumentada. O valor do momento tenderá ao valor no átomo livre de Mn, que é de  $5 \mu_B$ , de acordo com a regra de Hund, na situação de uma constante de rede tendendo a infinito, mas satura antes no valor de  $4 \mu_B$  (ver Figura 4.4). Para o estado FM, observamos 4 transições, que são relacionadas com as três regiões descritas para a curva de energia total e também com a transição para o estado meio-metal do material. Até o valor de  $4,15 \text{ \AA}$  para a constante de rede, o momento magnético tem valor zero. No entanto, com o aumento da constante de rede o momento se torna não nulo, e tem um comportamento aproximadamente linear. Em seguida apresenta uma descontinuidade para o valor de  $4,45 \text{ \AA}$ , que está relacionada com a mudança de inclinação na curva de energia total. Finalmente, acima de  $4,95 \text{ \AA}$  o valor se mantém constante indicando que o sistema é meio-metal. Para o caso AFM[100], a curva de energia total apresenta um comportamento contínuo para a região com momento magnético diferente de zero, e da mesma forma o comportamento do momento magnético com a constante de rede também é contínuo. No entanto, o caso AFM[111] também apresenta como o estado FM, mais de uma transição. Na Figura 4.5, na parte superior esquerda, mostramos os momentos magnéticos para o MnN na estrutura wurtzita para comparação. O estado AFM apresenta os maiores momentos magnéticos em todos os casos específicos estudados, menos para o caso das constantes do InN, em que observamos também uma transição do sistema para um estado fundamental FM. No entanto, para constantes de rede do AlN e do próprio MnN, a diferença entre os momentos magnéticos é pequena, com estado fundamental FM.

Comparando os resultados entre a estrutura zinblende e a wurtzita, nós podemos concluir que o estado fundamental depende fortemente do tipo de estrutura considerada. Além disso, podemos, a partir dos nossos resultados especular um pouco a respeito dos resultados observados na literatura para a liga  $\text{Ga}_x\text{Mn}_{1-x}\text{N}$ , a qual tem a estrutura wurtzita. Partindo da possibilidade de que aglomerados de MnN sejam responsáveis pelo estado magnético observado na liga GaMnN, os resultados apresentados na Figura 4.2 mostram duas características interessantes: (i) se os aglomerados de MnN-w estiverem tensionados hidrostáticamente com as mesmas constantes de rede da matriz (GaN), a fase é AFM; (ii) do contrário, se o aglomerado de MnN estiver relaxado, com suas próprias constantes de rede de equilíbrio, a fase da liga GaMnN será FM. Esta pode ser uma indicação de que os dois estados magnéticos (FM e AFM) observados na liga GaMnN são realmente possíveis, e podem depender apenas de fatores externos como o tensionamento das fases de MnN.

Concluindo, temos que a cristalização do MnN nas estruturas zinblende e wurtzita apresenta ordem magnética estável. O tipo de ordem que corresponde ao estado fundamental depende fortemente da constante de rede e também do tipo de estrutura. Para a estrutura zinblende, o estado fundamental é AFM na direção [100], e é FM para a

estrutura wurtzita. No entanto, o estado fundamental é extremamente dependente da(s) constante(s) de rede, mudando com a sua variação. Além disso, obtivemos para as duas estruturas uma transição de metal (que é o estado do MnN na estrutura otimizada) para um estado meio-metálico à medida que se aumenta o volume do sistema. Baseados em nossos resultados, sugerimos que, as descobertas de magnetismo na liga GaMnN, podem estar relacionadas com o magnetismo de inclusões de MnN-*w* em GaN ou em regiões ricas em MnN-*w* na matriz da liga MnGaN. Se estas inclusões estão tensionadas, o sistema apresentará um estado fundamental AFM, do contrário, apresentará um estado fundamental FM. É interessante notar que, estes resultados podem explicar as duas fases, FM [43–47] e AFM [51], observadas na liga GaMnN.

#### 4.4 Estudo do MnN-*w* crescido sobre GaN formando heteroestruturas do tipo MnN/GaN

Como foi obtido na seção anterior, o MnN apresenta o estado fundamental AFM para a estrutura zinblende. Da mesma forma, sabemos pela literatura, que o estado também é AFM para sua estrutura natural, a NaCl tetragonal distorcida [137, 139]. No entanto, obtivemos que na estrutura wurtzita o MnN possui estado fundamental FM, que é o estado magnético necessário para aplicações em *spintrônica*. Nesta seção, apresentamos a idéia de se obter MnN na estrutura wurtzita. Isto poderia ser feito para camadas finas (para o sistema não relaxar) de MnN, crescidas sobre um substrato com a estrutura wurtzita, e que adotamos como sendo o GaN, e que induziria a estrutura wurtzita no MnN. Neste caso, teríamos camadas de MnN biaxialmente tensionadas, com a constante de rede  $a$  igual à constante de rede  $a$  do GaN. Esta heteroestrutura é mostrada, esquematicamente, na Figura 4.6 para o caso com 4 camadas de MnN.

Como primeiro teste, estudamos o *bulk* de MnN com a condição de tensionamento biaxial, para os estados FM, AFM e também para o estado não magnético, em função da razão  $c/a$ . Para o estado AFM, além da configuração de momentos magnéticos "para cima" e "para baixo" alternados na direção  $c$  de crescimento (que foi a utilizada na seção anterior), simulamos também uma outra configuração AFM em que temos momentos magnéticos "para cima" e "para baixo" no próprio plano perpendicular a direção  $c$ . No entanto, esta última configuração não se mostrou estável, convergindo sempre com o processo de autoconsistência, para o estado NM. O resultado é apresentado na Figura 4.7. Como podemos notar, a estrutura wurtzita biaxialmente tensionada com  $a_{\text{MnN}} = a_{\text{GaN}}$  também suporta os estados AFM (na direção do eixo  $c$ ) e FM. O estado fundamental, como no caso do MnN-*w* otimizado, mantém-se como o FM com a razão  $c/a=1,39$ , seguido pelos estados AFM ( $c/a=1,48$ ) e NM ( $c/a=1,39$ ). Notamos que, estas razões são menores do que para o caso otimizado mostrado na Tabela 4.1. Isto ocorre devido à imposição de uma constante de rede  $a$  maior do que a constante de rede otimizada do MnN, fazendo com que ocorra uma compensação pela menor razão  $c/a$ , para que se mantenha o volume

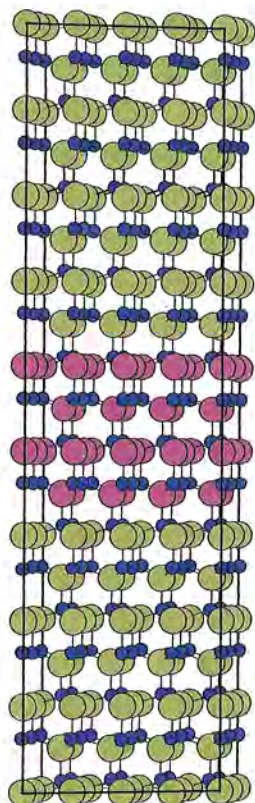


Figura 4.6: Vista lateral de um corte da heteroestrutura de GaN/MnN, neste caso com 4 camadas de MnN. A heteroestrutura é construída empilhando-se as células primitivas, de GaN e MnN, da estrutura wurtzita, ao longo do eixo  $c$ . As esferas em verde representam os átomos de Ga, em azul os átomos de N e em vinho os átomos de Mn. De baixo para cima temos a direção  $c$  de crescimento.

de mínima energia. Este resultado prévio é uma boa indicativa a respeito de um possível estado FM para as camadas finas de MnN crescidas sobre GaN-w.

A simulação das heteroestruturas GaN/MnN foi feita pelo empilhamento de células primitivas da estrutura wurtzita (com 4 átomos) na direção do eixo  $c$ . A estrutura toda é relaxada durante o processo autoconsistente, e utilizamos a seguinte aproximação para a razão  $c/a$  da estrutura: (i) Para as camadas de GaN, utilizamos a razão  $c/a=1,629$  do *bulk* de GaN otimizado e (ii) para as camadas de MnN, utilizamos a razão  $c/a$  minimizada correspondente ao *bulk* do MnN biaxialmente tensionado. Além disso, partimos já das

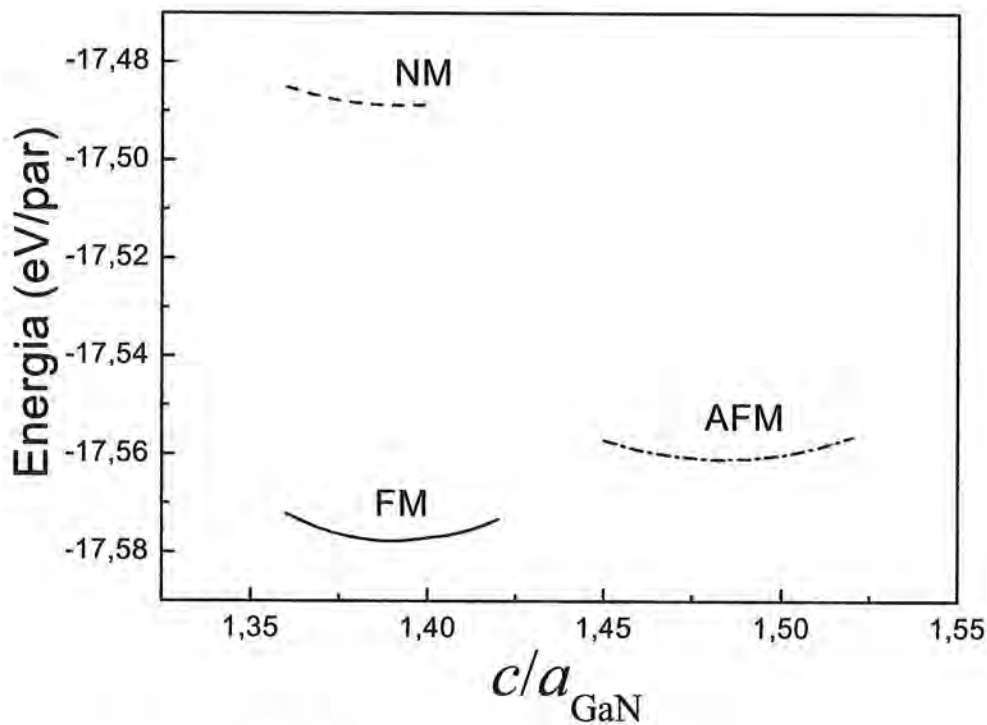


Figura 4.7: Energia total por par em função da razão  $c/a$  para o MnN-w tensionado biaxialmente na condição  $a_{MnN} = a_{GaN}$ , para os estados FM, AFM e NM.

posições atômicas otimizadas para os casos do *bulk* de GaN e MnN. Utilizamos 10 ou 16 camadas de GaN para uma variação de 2, 4 e 6 camadas de MnN.

O resultado para energia total é mostrado na Figura 4.8. Observamos que o estado fundamental independe do número de camadas de GaN ou de MnN que testamos. Temos a mesma ordem em energia que foi verificada no caso do *bulk* de MnN tensionado: o estado fundamental é FM, seguido pelos estados AFM e NM. A diferença de energia entre o estado FM e o estado NM diminui com o aumento de camadas de MnN (0,17 eV/par para 2 camadas e 0,13 eV/par para 6 camadas), e deve convergir para a diferença do caso do *bulk* de MnN (0,09 eV/par). Da mesma forma, a diferença de energia entre os estados FM e AFM é maior do que no caso do *bulk* de MnN tensionado. No entanto, destacamos que o estado AFM é difícil de ser simulado. Isto só foi conseguido utilizando o vínculo de momento magnético total nulo, já que não foi possível obter a convergência deste estado naturalmente sem forçar esta situação (o sistema converge para um estado com momento magnético não nulo). Em razão disto, apresentamos somente dois resultados em que temos o estado AFM, mas que são suficientes para confirmação do estado fundamental FM. De forma geral, podemos dizer que estes resultados indicam que o estado FM é ainda mais estável nas heteroestruturas se comparado ao *bulk* de MnN, sendo esta uma propriedade importante. Outra característica é que as energias relativas aos três estados magnéticos convergem para um valor mínimo, à medida que o número de camadas de

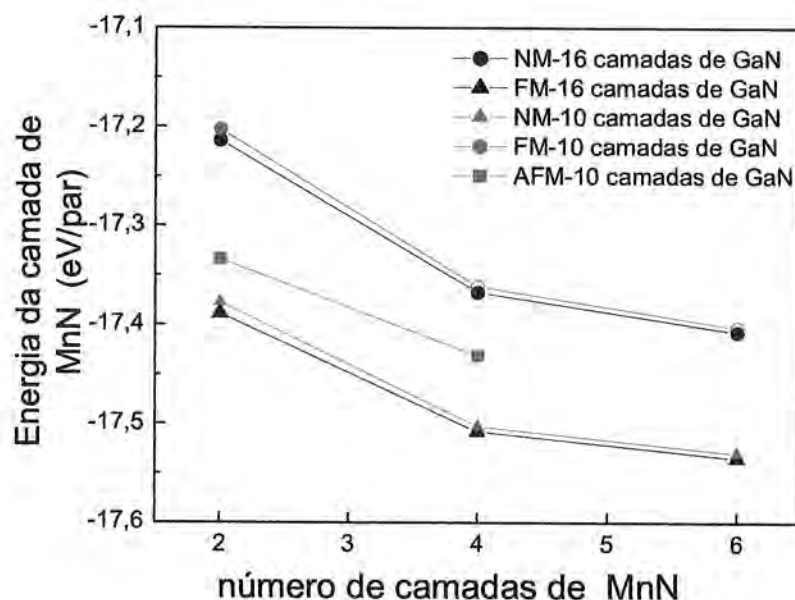


Figura 4.8: Energia total por par de átomos para a camada de MnN em função do seu número de camadas, para os estados NM, FM e AFM. O número de camadas de GaN é de 10 (em vermelho) ou 16 (em preto).

MnN aumenta. Por exemplo, a energia do estado FM tenderá a aproximadamente -17,57 eV/par que corresponde ao resultado mostrado na Figura 4.7. Este comportamento, no sentido da convergência destas energias, ocorre pois, à medida que as camadas de MnN se tornam mais espessas, o sistema tende ao caso do próprio *bulk* de MnN. Outro ponto que notamos é que os resultados praticamente não são afetados quando alteramos o número de camadas de GaN de 10 (em vermelho) a 16 (em preto). Isto, possivelmente, indica que para as espessuras da camada de GaN utilizadas, as camadas de MnN já estão suficientemente separadas umas das outras, de modo que a interação entre elas pode ser considerada desprezível.

Outro aspecto interessante a se notar destas camadas finas de MnN na estrutura wurtzita, formando a heteroestrutura GaN/MnN, é o seu momento magnético. Na Figura 4.9 mostramos o momento magnético total da célula por átomo de Mn, em função do número de camadas de MnN, para os casos com 10 e 16 camadas de GaN. Como referência, temos o valor do momento magnético no MnN-*w bulk* ( $1,16 \mu_B$ ). Podemos notar essencialmente duas coisas: (i) o valor do momento magnético para as camadas finas é maior do que o caso do MnN-*w bulk* e (ii) quase não varia em função do número de camadas. Outro aspecto interessante é que, em nenhum caso, temos um valor inteiro para o momento magnético, o que nos leva a concluir que as camadas finas de MnN-*w* formam um sistema metálico inserido no semiconductor GaN.

A magnetização média no plano perpendicular a direção do eixo *c*, em função da

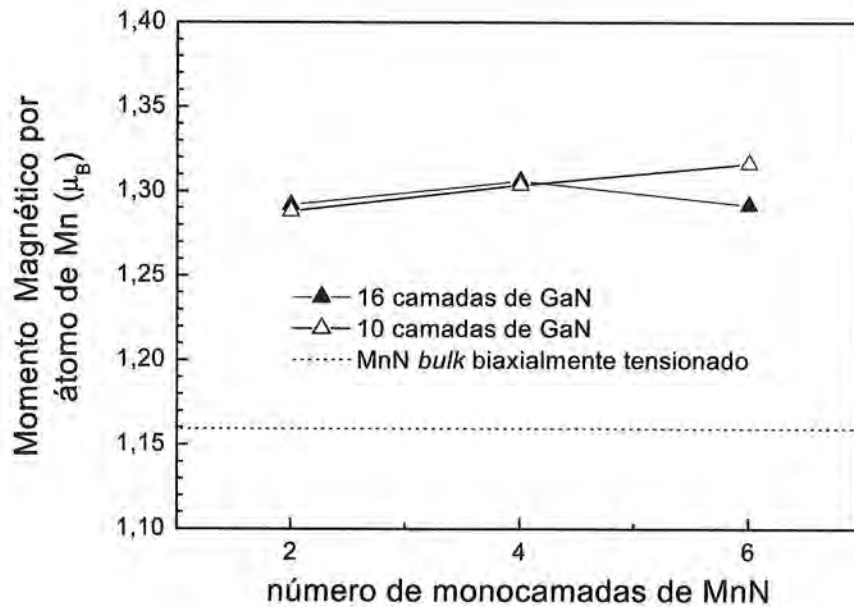


Figura 4.9: Momento magnético total por átomo de Mn para a camada de MnN, em função do número de camadas de MnN, para o estado FM.

própria direção de crescimento (coordenada  $z$ ) é apresentada na Figura 4.10. Notamos claramente que, a magnetização é restrita aos planos de átomos de Mn, já que existem em todos os três casos picos associados a cada plano de Mn. Além disso, a magnetização não é uniforme nas camadas de Mn, variando sensivelmente entre os planos. Ela é maior para as camadas que fazem fronteira com o GaN, decaindo no interior, chegando até em algumas situações a ser bem próxima a zero, como no caso dos picos 3 e 5 em (b) e (c), respectivamente. Esta mesma análise foi feita também para o caso do *bulk* de MnN, tensionado biaxialmente, com a mesma constante de rede no plano do GaN. Obtivemos, como resultados, picos de magnetização (indicados pela linha tracejada) da mesma ordem dos picos internos 3 e 4 do caso de 6 camadas, ou seja, o aumento observado de momento magnético médio por átomo de Mn para estas camadas finas de MnN, em relação ao caso do *bulk* de MnN, é devido principalmente à alta magnetização nas camadas de fronteira. Um outro efeito que notamos, mas de magnitude bem menor, é uma pequena magnetização da camada de Ga que se acopla antiferromagneticamente com a camada de N, o que é indicado com uma seta em cada caso.

Como última análise desta seção, apresentamos na Figura 4.11 parâmetros que caracterizam as distâncias de primeira e segunda vizinhança no caso de 6 camadas de MnN e 10 camadas de GaN. No caso (a) mostramos a distância média entre planos de cátions (Ga e Mn) a qual é obtida pela média aritmética simples das distâncias entre o respectivo plano e seus dois planos vizinhos. Notamos que, a camada de GaN se comporta praticamente como no caso do *bulk* de GaN, em que as distâncias médias praticamente não mudam, com apenas pequena variação para os planos próximos à interface. No entanto, para

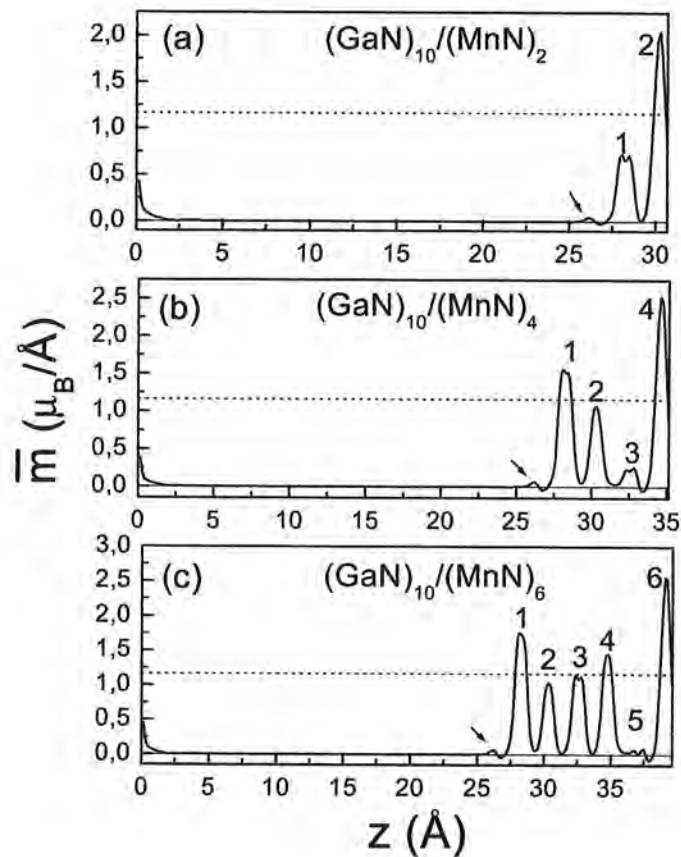


Figura 4.10: Magnetização média no plano perpendicular a direção de crescimento,  $\bar{m}(z)$ , para heteroestruturas com 10 camadas de GaN e 2 (a), 4 (b) e 6 (c) camadas de MnN. A linha pontilhada horizontal indica o valor do pico para magnetização no caso do *bulk* de MnN biaxialmente tensionado e as setas indicam a pequena magnetização que ocorre no plano de átomos Ga.

átomos de Mn, a distância média entre planos cai em mais de 10 %, com os planos tendendo a ficar a uma distância menor em comparação com os planos de Ga. Além disso, existe uma grande variação nas distâncias entre os planos que formam as camadas de MnN. Os planos das bordas apresentam valores maiores que os planos internos, os quais apresentam também uma grande variação entre si. Este comportamento, de aumento das distâncias nas bordas, pode ser entendido da seguinte forma: os planos na interface tendem a valores maiores pois estão ligados diretamente com o GaN, enquanto internamente à medida que a camada se torna mais espessa há uma tendência de as distâncias médias aproximarem-se dos valores típicos do próprio *bulk* de MnN, os quais são menores do que os valores do GaN. Na parte (b) da Figura 4.11 mostramos um estudo semelhante, só que agora considerando a primeira vizinhança Ga-N ou Mn-N. O valor apresentado é uma média entre as 4 ligações que cada átomo faz com o N. Notamos, basicamente, o mesmo

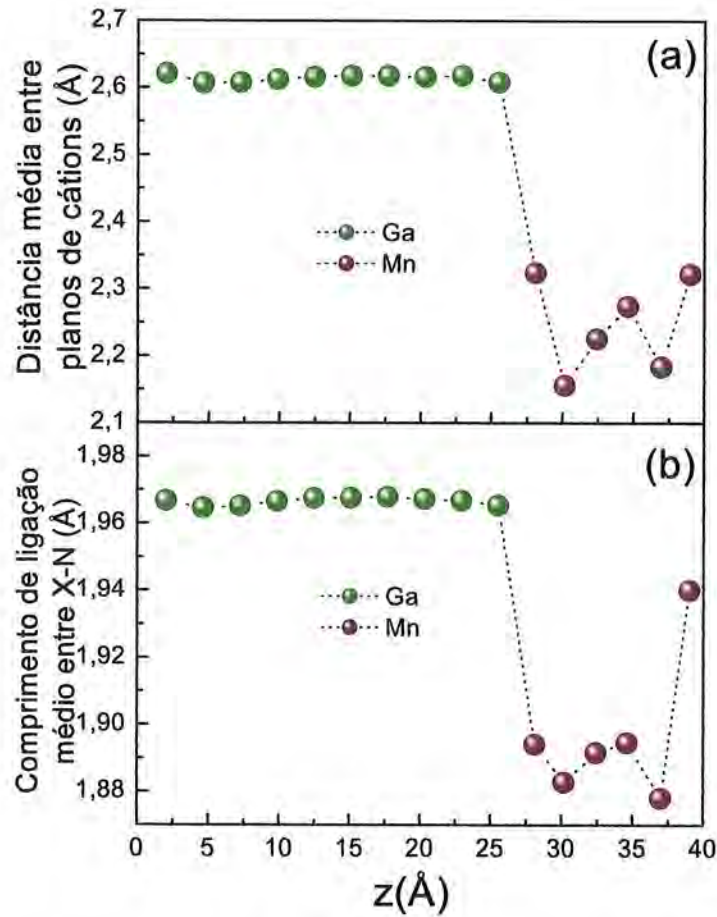


Figura 4.11: (a) Distância média entre planos de cátions (Mn e Ga), em função da posição do plano e, (b) comprimento de ligação médio entre o cátion X (átomos de Ga ou Mn) e o átomo N, em função da posição do cátion. Estes resultados correspondem ao caso com 10 camadas de GaN e 6 camadas de MnN.

comportamento para este resultado se comparado ao resultado da distância média entre planos.

O aspecto mais interessante da análise feita acima para as distâncias entre os átomos no sistema, é que ela explica muito bem o comportamento da magnetização nas camadas. Se compararmos a Figura 4.11 com a Figura 4.10 parte (c) da magnetização, notamos que, os comportamentos estão relacionados, com as maiores magnetizações associadas a maiores distâncias tanto em primeira como segunda vizinhança ((b) e (a)). Notamos, por exemplo, que a pequena magnetização do pico 5 na Figura 4.10, parte (c), está ligada à diminuição das distâncias de primeiros e segundos vizinhos para este plano. Este resultado está plenamente em acordo com os resultados obtidos dos estudos do tensionamento hidrostático, no qual notamos um aumento do momento magnético com o aumento da constante de rede (ver Figura 4.5). Verificamos a mesma conexão também para os casos com 2 e 4 camadas.



Resumindo esta seção, observamos que camadas finas de MnN, crescidas sobre GaN, todas na estrutura wurtzita, apresentam um estado fundamental FM com momento magnético médio sobre os átomos de Mn maior se comparado ao caso do *bulk* de MnN. Observamos que isto acontece devido ao alto valor do momento magnético das camadas de interface com o GaN. Além disso, com uma análise das distâncias médias na estrutura, notamos que a magnetização da camada está associada diretamente ao seu grau de tensionamento.

## 4.5 Estudo de uma camada magnética de $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ em GaN-w

Apesar de na seção anterior termos demonstrado a possibilidade de obtermos camadas ferromagnéticas de MnN-w, existem alguns obstáculos a esta abordagem. O primeiro é que não sabemos até que ponto este sistema é viável estruturalmente, ou seja, até que espessura conseguimos crescer estas camadas na estrutura wurtzita, sem que o sistema relaxe e se degrade ou mesmo mude de estrutura. Outro ponto importante, é que para aplicações em *spintrônica* é mais interessante ter um sistema que seja meio-metal, e não um sistema metálico como são as heteroestruturas da seção anterior. Com o objetivo de se tentar evitar estes possíveis dois aspectos importantes já expostos, nesta seção do Capítulo 4 estudaremos os casos de apenas uma monocamada de MnN em GaN-w e também de uma monocamada fracionária ( $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}$ ) da super-rede de GaN/MnN. Nestes casos, adotamos as constantes de rede do GaN-w para o sistema, em que as posições atômicas são totalmente relaxadas para cada cálculo. Estes sistemas são apresentados esquematicamente na Figura 4.12. Inicialmente, estudamos o caso com uma monocamada de MnN. Neste caso, simulamos também um estado AFM que é conseguido dobrando-se o tamanho de um dos vetores primitivos perpendiculares à direção de crescimento  $c$ . A super-célula, com isso, possui duas posições em cada plano perpendicular a  $c$ : a primeira ocupada com um átomo de Mn com momento magnético "para cima" e a segunda ocupada por átomo de Mn com momento magnético "para baixo". Este procedimento gera um estado AFM em que cada átomo de Mn tem quatro primeiros vizinhos com valor oposto de momento magnético e os outros dois com o mesmo valor de momento magnético. Na Figura 4.13 mostramos o comportamento da energia total e do momento magnético, com relação à largura da camada de GaN entre os planos de MnN.

Podemos observar que, para uma pequena separação de GaN (3 camadas), o momento total por átomo de Mn é muito pequeno, e o estado fundamental, embora com uma pequena diferença com relação ao estado AFM, é FM. No entanto, à medida que se aumenta a largura da camada espaçadora de GaN, o momento magnético por átomo de Mn mais do que dobrou, se comparado ao caso da seção anterior em que tínhamos mais de uma monocamada de MnN, estabilizando-se no valor de  $3,80 \mu_B$ . Além disso, o estado fundamental passa a ser o AFM (que foi calculado só até o caso de 5 camadas de GaN) e, tanto a

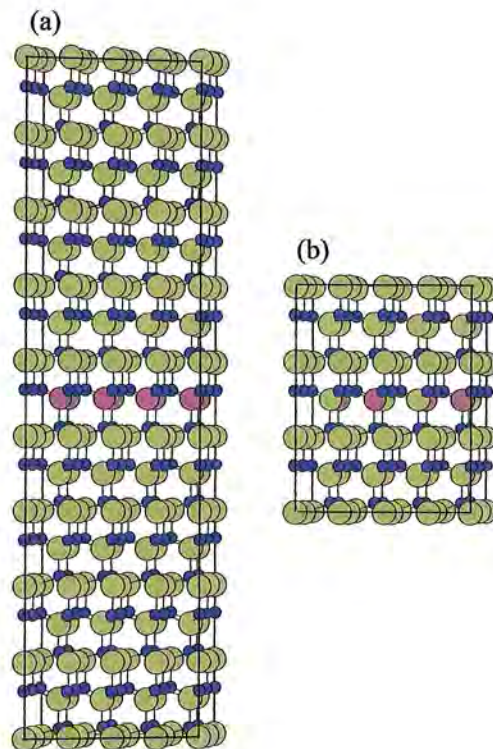


Figura 4.12: Representação esquemática das heteroestruturas estudadas no uso de uma camada de MnN embebidas em GaN-w: (a) caso com uma camada inteira de MnN e (b) caso com meia camada de MnN.

energia total como o valor do momento se alteram bem pouco à medida que se aumenta a espessura da camada de GaN. Este comportamento pode ser entendido em termos de que, com cinco camadas de GaN, ou acima disto, as camadas de MnN já estão suficientemente separadas, para que a interação entre elas seja desprezível. Um aspecto interessante a ser notado é que esta mudança drástica no valor do momento magnético ocorre quando passamos de um sistema tridimensional para um sistema bidimensional, os quais têm comportamentos distintos. No entanto, a interação dos átomos de Mn no próprio plano leva o sistema a ser um metal, ao invés de um meio-metal. O caráter meio-metal que é o normalmente encontrado nos estudos da liga MnGaN [141, 142], e corresponde a um momento magnético inteiro de  $4,0 \mu_B$ , representado pela linha pontilhada-tracejada na Figura 4.13 (parte superior). Logo, podemos concluir que, ao contrário do sistema com arsênio (GaAs/MnAs) [55], não é possível se obter um sistema meio-metal utilizando uma monocamada inteira de MnN embebida em GaN.

Apesar da interação Mn-Mn no GaN ser mais forte do que no GaAs como vimos, já

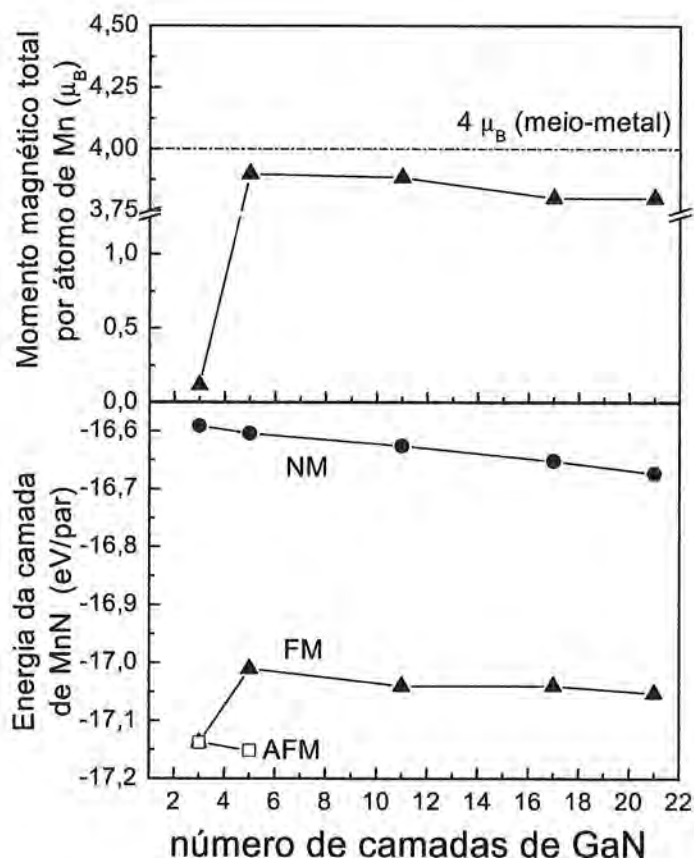


Figura 4.13: Resultados para o sistema formado por uma camada inteira de MnN em GaN-w:(a) do momento magnético total por átomo de Mn para o caso FM e (b) da energia total da camada de MnN. Para estes dois casos é variado o número de camadas de GaN. Os resultados de energia total são obtidos para os estados NM (círculos cheios), FM (triângulos cheios) e AFM (quadrados vazios).

que uma camada isolada de MnN em GaN apresenta comportamento metálico mesmo estando bem isolada, é possível se obter um comportamento meio-metálico se a interação Mn-Mn é reduzida. Com este objetivo, investigamos o caso de monocamadas com composição fracionária de Mn. O que temos agora é uma espécie de liga bidimensional de  $Mn_xGa_{1-x}$ , que pode apresentar uma desordem na distribuição dos átomos. Neste trabalho, iniciamos o estudo deste sistema, investigando estruturas ordenadas com composição de 50 % de Mn ( $Mn_{0,5}Ga_{0,5}$ ). Isto é feito duplicando os dois vetores paralelos à direção do eixo  $c$  ou quadruplicando um vetor apenas. Nos dois casos, obtemos 4 posições no plano, que levam a 3 possíveis configurações, as quais chamamos de configurações 1, 2 e 3, e que são mostradas no estado AFM na Figura 4.14. Notamos que as configurações 1 e 2 são bem próximas, com cada átomo de Mn tendo dois outros átomos de Mn como primeiros vizinhos. A diferença entre as duas configurações é apenas na projeção de *spin*

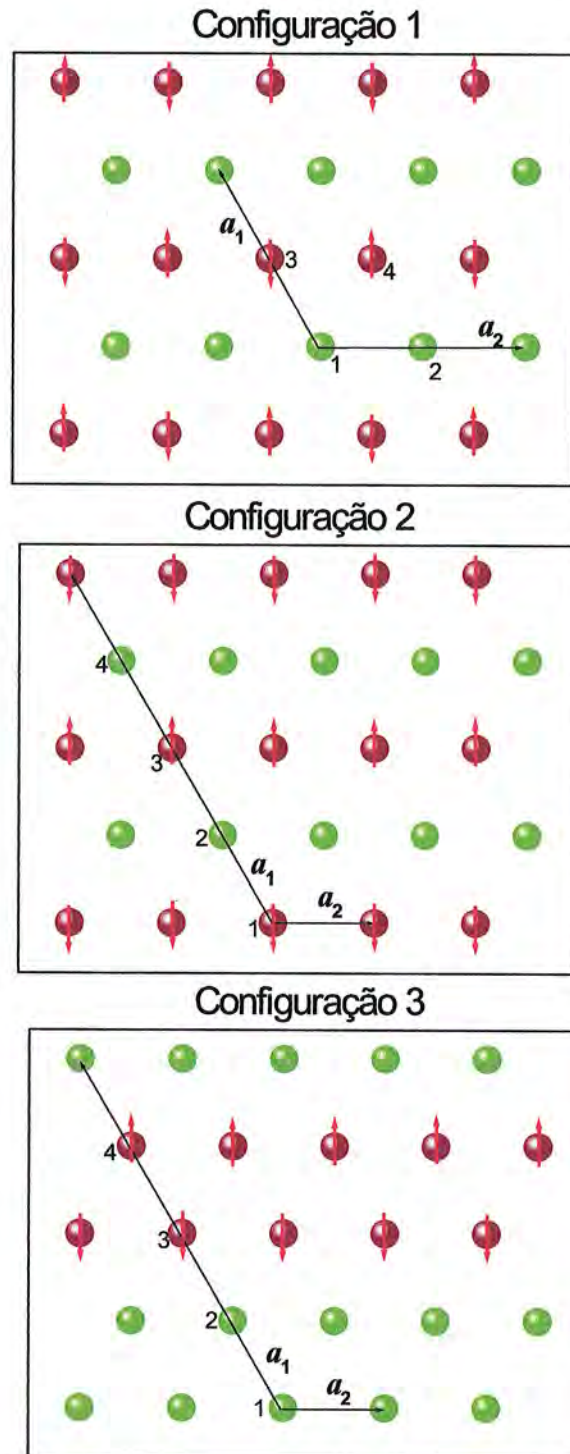


Figura 4.14: Representação esquemática das 3 configurações AFM consideradas para a descrição da camada  $\text{Mn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}$ . A esfera em cor vinho representa o átomo de Mn e a esfera em cor verde o átomo de Ga. Também são apresentados os vetores primitivos, e os 4 átomos no plano que compõem a super-célula utilizada nos cálculos (estão numerados de 1 a 4).

no estado AFM: enquanto a configuração 1 tem primeiros vizinhos com projeção oposta de *spin*, a configuração 2 tem primeiros vizinhos com a mesma projeção. Já no caso FM estas configurações são idênticas. No entanto, a configuração 3 é bem distinta das duas primeiras, pois cada átomo de Mn tem 4 primeiros vizinhos Mn, dois com mesma projeção de *spin* e os outros dois com projeção oposta. Na parte (a) da Figura 4.15 é apresentado o resultado de energia total para estas três configurações, quando a camada magnética está separada por 5 camadas de GaN. Notamos que, tanto a configuração 1 quanto a configuração 2 tem estado fundamental FM, com uma diferença com relação ao estado AFM maior para a configuração 1. No entanto, a configuração 3 tem um estado fundamental AFM, que possui uma energia bem mais baixa do que as outras duas configurações. Podemos atribuir esta diferença clara nas energias e no estado fundamental magnético ao fato da configuração 3 apresentar 4 primeiros vizinhos Mn ao invés de 2, o que muda de maneira significativa as propriedades dos sistemas. Este resultado é coerente com o estado fundamental AFM obtido anteriormente para uma camada com 100 % de Mn. Um ponto importante a se destacar é que, o estado FM das 3 configurações apresenta momento magnético inteiro de  $4 \mu_B$ , ou seja os estados FM são meio-metais. Ao passarmos para uma monocamada fracionada, diminuimos a interação entre os átomos de Mn a ponto do sistema ter uma transição do estado metálico para meio-metal (considerando só os estados FM, pois AFM não é meio-metal). Na parte (b) da Figura 4.15 apresentamos a diferença de energia entre os estados FM e AFM, em função do número de camadas espaçadoras de GaN. Notamos que esta diferença converge acima de três camadas de GaN, o que implica que temos um sistema suficientemente separado para considerá-lo bidimensional. A partir do resultado para estes sistemas ordenados, podemos concluir que, o estado fundamental FM ou AFM depende fortemente da distribuição dos átomos de Mn nesta rede bidimensional. Apesar de o estado de energia total mais baixa obtido ser AFM, verificamos que uma distribuição que limite mais a interação entre os átomos de Mn favorece um estado FM e que, ao mesmo tempo, teria a importante propriedade de ser um meio-metal. Isto é muito importante pois é bem conhecido que, para se obter sucesso nos futuros dispositivos de *spintrônica* é preciso mais do que um semicondutor magnético. Necessita-se que o sistema seja ferromagnético e que também permita o transporte de portadores com polarização de *spin* a fim de serem injetados em um semicondutor não magnético. Uma teoria proposta por Shmidt e colaboradores [33] estabelece que, devido as diferentes características entre metais e semicondutores, uma eficiente "injeção de *spins*" no regime de transporte difuso é muito difícil, a não ser que o material esteja próximo a 100 % de polarização de *spin*, isto é, seja um meio-metal. Nosso estudo estabelece que, o sistema GaN/MnN só pode ser FM e meio-metal, ou seja, é um sistema mais adequado para aplicações em *spintrônica*, porém, se apresentar as condições específicas já expostas.

Os resultados desta seção nos levam, portanto, à definição de uma certa tendência para o estado fundamental do sistema: (i) se temos muitos átomos de Mn próximos uns

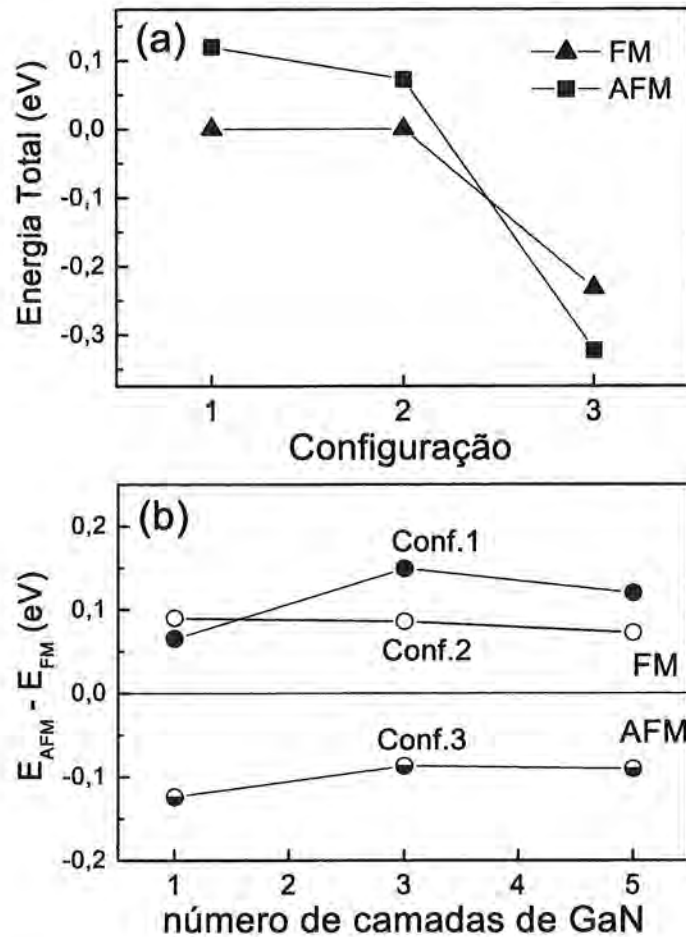


Figura 4.15: (a) Energia total para as 3 configurações do sistema  $Mn_{0,5}Ga_{0,5}$ , para os estados AFM e FM. O zero de energia é dado pela energia total da configuração 1 no estado FM e todos os resultados correspondem à uma separação de 5 camadas de GaN. (b) Diferença de energia total por par de átomos entre os estados FM e AFM para as configurações 1 (círculo cheio), 2 (círculo vazio) e 3 (círculo semi-cheio).

aos outros, de modo que um átomo de Mn tenha um número grande de primeiros vizinhos que são também átomos de Mn, este sistema bidimensional deverá ter estado fundamental AFM, e (ii) no entanto, a medida que temos um sistema mais diluído, em que a interação entre os átomos é mais fraca (temos menos átomos de Mn próximos uns dos outros) o sistema tem estado fundamental FM. Com o objetivo de se descrever o comportamento da energia total deste sistema em função das diferentes possíveis disposições dos átomos na rede, para uma determinada composição de Mn, propomos um Hamiltoniano de Ising baseado nas energias das três configurações de meia camada (5 no total, considerando os estados FM e AFM), e a configuração com 100 % de Mn. Com isso, descrevemos de maneira precisa as interações de um átomo de Mn que tenha poucos ou muitos vizinhos Mn. Este modelo é obtido levando-se em conta 5 parâmetros de interação entre os átomos de Mn, que são descritos, esquematicamente, na Figura 4.16. O parâmetro  $J_1$

descreve a interação entre primeiros vizinhos,  $J_2$  a interação entre segundos vizinhos,  $L$  a interação entre átomos num losango e  $H$  a interação total em hexágono. Deste modo, o Hamiltoniano é escrito da seguinte forma:

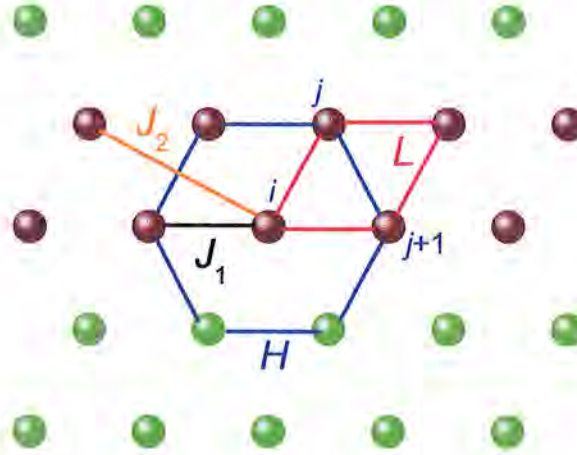


Figura 4.16: Representação esquemática dos parâmetros de interação do Halmiltoniano de Ising proposto neste trabalho para descrever as interações entre os átomos de Mn neste sistema bidimensional.  $J_1$  descreve a interação entre primeiros vizinhos (em preto),  $J_2$  a interação entre segundos vizinhos (em laranja),  $L$  a interação entre átomos num losango (em vermelho) e  $H$  a interação total em um hexágono (em azul). Neste último caso, ainda identificamos os átomos  $i$ ,  $j$  e  $j + 1$ . Os átomos de Mn (vinho) e Ga (verde) estão dispostos como na configuração 3 mostrada na Figura 4.14.

$$\begin{aligned}
 H = & J_1 \sum_{\substack{(i,j) \\ \text{primeiros} \\ \text{vizinhos}}} S_i S_j + J_2 \sum_{\substack{(i,j) \\ \text{segundos} \\ \text{vizinhos}}} S_i S_j + L \sum_{\substack{(i,j,k,l) \\ \text{losangos}}} S_i S_j S_k S_l + \\
 & H^{(+)} \sum_i \left[ \sum_{j=1}^6 S_j S_{j+1} S_i \right]^2 + H^{(-)} \sum_i \left[ \sum_{j=1}^6 S_j S_{j+1} S_i (-1)^j \right]^2,
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

com  $S_i$  valendo 1 para o átomo de Mn com projeção de *spin* "para cima", -1 para projeção de *spin* "para baixo", e 0 no caso do átomo de Ga. Os últimos dois termos são obtidos a partir da soma em um hexágono, centrado no átomo  $i$ , do produto de *spins* de três átomos (conforme descrito em azul na Figura 4.16). Destacamos que somente a configuração 3 mostrada na Figura 4.14 para 50 % de Mn, e a configuração com 100 % de Mn na camada, apresentam os parâmetros  $L$ ,  $H^{(-)}$  e  $H^{(+)}$  não nulos. O nosso objetivo é, a partir de um Hamiltoniano que descreva de maneira acurada as interações neste sistema bidimensional, utilizar o método Monte Carlo para se obter uma descrição completa do sistema com uma composição qualquer de Mn. Ou seja, com esta abordagem seremos capazes de determinar o estado fundamental magnético e a distribuição dos átomos de

Mn na camada, à uma dada temperatura de crescimento. Além disso, é possível ainda a obtenção das temperaturas de transição magnéticas, que são fundamentais para que este sistema possa ter aplicações em dispositivos. Este trabalho está em desenvolvimento neste momento.

Como já foi dito, observamos que, a partir de 3 camadas de GaN de separação, entre as camadas magnéticas, a diferença entre o estado FM e o AFM varia muito pouco. Isto sugere que os portadores responsáveis pelo magnetismo estão muito confinados ao próprio plano de Mn. Na Figura 4.17 mostramos, como na seção anterior, a magnetização média no plano perpendicular a direção do eixo  $c$  em função da própria direção de crescimento (coordenada  $z$ ), para um período da super-rede na configuração 1. Notamos um pico claro de magnetização. A linha mais espessa, denota o comprimento médio no sistema entre o átomo de Mn e o de N, que definimos como sendo a extensão em  $z$  do plano com átomos de Mn ("plano magnético" de composição  $\text{Mn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}$ ). Observamos claramente também que o momento magnético do sistema, a integral da curva de  $\bar{m}$  versus  $z$ , ou seja,  $\int \bar{m}(z)dz$ , é quase que totalmente proveniente da contribuição em torno deste pico com extensão do "plano magnético", o que demonstra diretamente o confinamento dos portadores responsáveis pelo magnetismo do sistema nesta região.

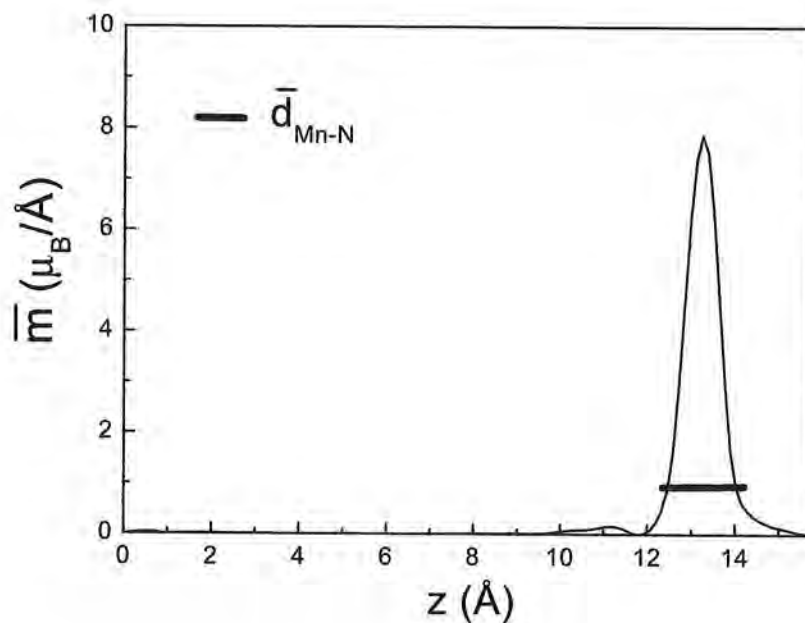


Figura 4.17: Magnetização média no plano perpendicular a direção de crescimento,  $\bar{m}(z)$ , para a heteroestrutura com 5 camadas de GaN e 1 meia camada de MnN. A linha mais espessa indica o comprimento médio da ligação entre o átomo de Mn e o átomo de N,  $\bar{d}_{\text{Mn-N}}$ , o que tomamos como sendo uma estimativa da extensão em  $z$  do plano magnético.

Para um melhor entendimento, na Figura 4.18 apresentamos a densidade de estados com resolução de *spin*. Como exemplo, são mostrados os resultados para os sistemas: (a)  $(\text{MnN})_1/(\text{GaN})_{11}$ , (b)  $(\text{Mn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N})_1/(\text{GaN})_3$  e (c) do GaN puro. No caso (a), observa-



mos pela densidade de estados, que não existe *gap* de energia e só uma pequena diferença entre o número de estados abaixo da energia de Fermi com *spin* "para cima" e "para baixo". Logo, temos um sistema FM metálico. No caso (b), observamos que, longe do nível de Fermi a densidade de estados se mantém similar à densidade de estados do GaN puro. No entanto, na região de energia próxima do nível de Fermi a situação é muito diferente: existe um *gap* de energia só para a projeção de *spin* "para baixo" (semicondutor), enquanto para a outra projeção existe um pico na densidade de estados que é cortado pela energia de Fermi (metal), introduzido pelo orbital d do átomo de Mn. Este comportamento observado na D. E. do sistema é típico, ou seja, ele é uma "assinatura" dos materiais meio-metais, como já foi observado anteriormente pelo valor inteiro do momento magnético.

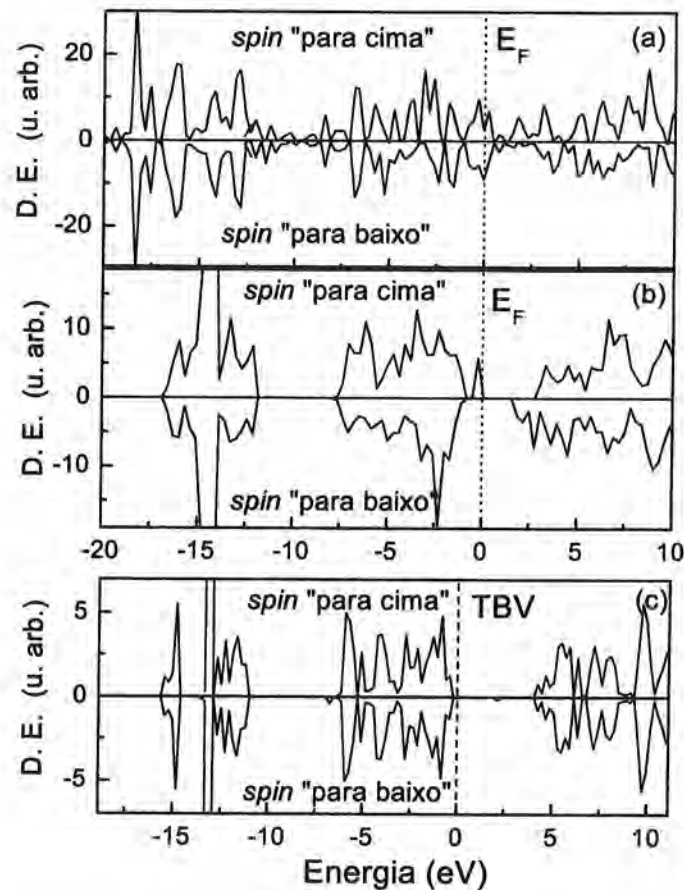


Figura 4.18: Densidade de estados (D. E.) total com resolução de *spin* para (a)  $(\text{MnN})_1/(\text{GaN})_{11}$ , (b)  $(\text{Mn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N})_1/(\text{GaN})_3$  e (c) GaN puro. O zero de energia, mostrado pela linha pontilhada vertical, foi tomado na energia de Fermi ( $E_F$ ) para (a) e (b), e no topo da banda de valência (TBV) para o caso (c) do GaN.

Resumindo esta seção, concluímos que uma heteroestrutura MnN/GaN com uma camada apenas de Mn apresenta um estado fundamental AFM. Além disso, o estado FM

não é meio-metal, como no sistema análogo MnAs/GaAs [134] e sim metálico. O valor do momento magnético se estabiliza em  $3,8 \mu_B$ , nos casos em que as camadas de MnN não interagem entre si, que é um valor bem mais alto que o dos casos da seção anterior em que tínhamos mais de uma camada de MnN. Isto ocorre em virtude da menor interação que cada átomo de Mn sofre devido a transição de um sistema tridimensional para um sistema bidimensional. No entanto, com o estudo de uma camada fracionada com 50 % de Mn, temos algumas configurações em que o sistema apresenta estado fundamental FM meio-metálico, embora a configuração com energia mais baixa seja AFM. Por último, destacamos que, no momento, estamos trabalhando no sentido de usar o método Monte Carlo para simular esta liga bidimensional de  $Mn_xGa_{1-x}$  embebida em GaN.

## Capítulo 5

### Conclusões

Na primeira parte deste trabalho realizamos um estudo completo da série de ligas quaternárias  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}$ ,  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{P}$ , e  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ . Inicialmente, desenvolvemos a abordagem Monte Carlo e estendemos o método da aproximação quase-química generalizada (*GQCA*) para tratar de maneira adequada estes sistemas complexos que são estas ligas quaternárias. Estes métodos estatísticos são combinados com cálculos de primeiros princípios, que são baseados na Teoria do Funcional da Densidade (TFD) e em pseudopotenciais ultrasuaves, o que pode ser considerado o estado da arte em cálculos de estrutura eletrônica. Este tipo de abordagem nos permite obter uma descrição, em função da composição e da temperatura, das propriedades estruturais, termodinâmicas e eletrônicas destas ligas.

Para a liga de nitreto obtivemos um comportamento linear da constante de rede com a composição, obedecendo uma espécie de Lei de Vegard planar. O comportamento dos comprimentos de ligação entre primeiros vizinhos em função da composição foi obtido para as três ligas quaternárias. Foi verificado um comportamento linear, em que estes comprimentos são apenas levemente distorcidos com relação ao respectivo comprimento no caso dos sistemas binários. Os três planos de comprimentos de ligação Al-X, Ga-X e In-X (X=As, P ou N) são bem separados no caso da liga de nitreto (X=N), mas são bem próximos no caso dos arsenetos e fosfetos (X=As e P, respectivamente). Nestes últimos, os comprimentos Ga-X e Al-X praticamente se confundem. Em seguida, com o uso do método Monte Carlo, obtivemos as propriedades termodinâmicas destas ligas, com uma completa descrição microscópica do processo de separação de fase nestes sistemas. Em linhas gerais, podemos dizer que as ligas quaternárias de fosfeto e arseneto são bastante estáveis com relação à separação de fase, enquanto a liga de nitreto, de forma oposta, é bem instável. Esta última apresenta uma grande tendência na formação de aglomerados "ricos" em átomos de In (formando InN localmente). Esta tendência também é observada na liga ternária GaInN, mas é mais forte na liga quaternária pela presença dos átomos de Al. Além do estudo comparativo entre as três ligas quaternárias, estudamos as composições em que estas ligas são "casadas" com substratos específicos, ou seja, possuem a mesma constante de rede que estes últimos. Da mesma forma que vimos no estudo an-

terior, há tendência de alta estabilidade das ligas de arsênio e fósforo e de instabilidade da liga de nitreto. Estes resultados podem ser explicados em termos da diferença de comprimentos de ligação: para as ligas de fosfetos e arsenetos, os três tipos (Al-X, Ga-X e In-X) têm valores bem próximos. No entanto, os comprimentos de ligação são bem distintos para os nitretos, o que faz com que exista grande tensão interna na formação da liga, levando o sistema a ser mais propício a se separar em fases distintas da solução sólida. Os resultados para as propriedades eletrônicas foram obtidos, analogamente às propriedades estruturais, com o método *GQCA*. Para os nitretos, obtivemos a variação do *gap* de energia com a composição, no ponto  $\Gamma$  (*gap* de energia direto) e entre os pontos  $\Gamma$  e X (*gap* de energia indireto). Observamos que esta liga, AlGaInN, apresenta *gap* de energia direto em uma grande região de composições, só havendo a transição para um *gap* de energia indireto quando a concentração de Al é alta. Fornecemos uma expressão analítica para o valor do *gap* de energia direto em função da composição. Já para as ligas de arsênio e fósforo, obtemos o *gap* de energia em função da composição apenas nas linhas "casadas" com o InP e GaAs, respectivamente, que são seus substratos mais comuns. Obtivemos um ótimo acordo, entre nossos resultados e os dados da literatura no caso dos arsenetos, e uma concordância razoável para a liga de fósforo, este último em razão da transição existente para *gap* indireto que não foi bem descrita no modelo que adotamos neste caso. Na última parte do estudo das ligas, propomos um modelo, baseado em nossos resultados com os métodos *GQCA* e Monte Carlo e nos resultados experimentais da literatura, para explicar o mecanismo de emissão de radiação na liga quaternária de nitreto. Concluimos que, a emissão ultravioleta proveniente da liga quaternária AlGaInN deve estar associada com aglomerados de GaInN, enquanto que a emissão no verde, por sua vez está relacionada com aglomerados de InN. Apesar de termos mostrado que, a emissão de radiação ultravioleta na maioria das amostras esteja em ótimo acordo com os cálculos com o modelo *GQCA* (que simulam uma emissão banda-banda da matriz de AlGaInN), este mecanismo, segundo os trabalhos experimentais, é pouco eficiente. Destacamos por último que, o estudo rigoroso apresentado aqui para as ligas quaternárias, é inédito na literatura, com os resultados teóricos prévios aos nossos sendo em número reduzido e baseados em modelos bem mais simplificados.

Na segunda parte do trabalho, estudamos o sistema semicondutor magnético diluído (Ga,Mn)N. Para isto, ao invés do método de pseudopotenciais ultra-suaves utilizado no estudo das ligas quaternárias, utilizamos o método *PAW*, que é mais preciso para o cálculo de sistemas magnéticos. Inicialmente, estudamos o MnN que é um dos limites da liga  $Mn_xGa_{1-x}N$ , sendo este também um sistema bastante estudado atualmente. No entanto, ao invés de estudarmos o MnN na sua estrutura natural, que é a NaCl tetragonal distorcida, realizamos os cálculos nas estruturas zinblende (zb) e wurtzita (w), que são as estruturas dos nitretos AlN, GaN e InN. O objetivo deste estudo foi o de se obter um melhor entendimento a respeito das ligas semicondutoras magnéticas diluídas, como a liga  $Mn_xGa_{1-x}N$ . Obtemos que o MnN tem estado fundamental antiferromagnético (AFM)

na estrutura zinblende e ferromagnético (FM) na estrutura wurtzita. No entanto, a aplicação de uma tensão hidrostática, simulada pelo aumento das constantes de rede, faz com que o estado fundamental do sistema sofra transições. Em particular, os resultados para a estrutura wurtzita otimizados e com as constantes de rede do GaN, levam-nos a especular que talvez o magnetismo observado na liga GaMnN possa estar relacionado à presença de fases ricas em MnN, relaxadas, com estado fundamental FM, ou tensionadas, com a estrutura do GaN, com estado fundamental AFM. Ressaltamos que, os dois estados, FM e AFM, são observados na literatura. Outro resultado que obtivemos, foi o da existência de uma transição de um estado metálico para meio-metálico quando as constantes de rede, tanto na estrutura zb quanto na estrutura w, estão próximas aos valores do InN. A partir do resultado FM obtido para o estado fundamental do MnN-w, que é muito interessante em termos de futuras aplicações em *spintrônica*, fomos motivados ao estudo da heteroestrutura GaN/MnN, com camadas finas de MnN crescidas sobre GaN. O cálculo dessas camadas confirmou o estado fundamental FM e metálico. Além disso, o momento magnético deste sistema é pouco maior que no caso do próprio volume (*bulk*) de MnN biaxialmente tensionado ( $a_{\text{MnN}} = a_{\text{GaN}}$ ), o que ocorre devido a maior tensão das camadas de MnN que fazem fronteira com o GaN. Apesar deste resultado positivo, existem dois aspectos deste sistema não tão bons. O primeiro é que não sabemos até que ponto seria possível se crescer camadas de MnN na estrutura wurtzita, que não é a estrutura natural do MnN; e o segundo aspecto é que para aplicações em *spintrônica* seria mais interessante termos um sistema meio-metálico e não um sistema metálico. Com o objetivo de tentar contornar estes dois empecilhos, estudamos uma única camada de  $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  embebida em GaN. Inicialmente, estudamos uma camada inteira com 100% de Mn. Notamos que, quando separamos devidamente uma camada de MnN da outra, temos um sistema bidimensional no qual o momento magnético total é muito maior do que o momento magnético das camadas mais espessas de MnN (2 a 6 monocamadas), com valor de momento magnético de aproximadamente  $3,80 \mu_B$  por átomo de Mn. No entanto, a interação dos átomos de Mn no próprio plano leva o sistema ainda a ser metálico, e não, meio-metal (momento magnético inteiro de  $4 \mu_B$ ). Além disso, o sistema tem estado fundamental AFM. Em seguida, passamos a estudar o sistema composto de uma camada fracionada de MnN, e escolhemos especificamente o caso  $\text{Mn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ . Em todos os casos simulados, o sistema possui 5 camadas de GaN separando as camadas fracionadas de MnN, e 4 posições para Mn ou Ga no plano foram adotadas. Deste modo, simulamos três configurações. A tendência que obtemos é a de que se temos um grande número de primeiros vizinhos de um átomo de Mn que são também átomos de Mn, o sistema é AFM, mas se este número é diminuído temos a tendência de o sistema ser FM. Entretanto, uma comparação entre as energias totais das configurações estudadas mostra que a configuração em que temos mais primeiros vizinhos Mn a um átomo de Mn, tem energia baixa, já indicando uma prévia tendência de formação de aglomerados de Mn em uma camada fracionada. Outro ponto importante com camadas fracionadas, é que todos

os estados FM estudados são meio metálicos, ou seja, temos uma transição metal para meio-metal à medida que diminuimos a interação entre os átomos de Mn. Por último, finalizamos este trabalho propondo um Hamiltoniano de Ising modelo para descrever as interações nestas camadas de  $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , baseado nos cálculos de primeiros princípios que realizamos. Este trabalho está em progresso no momento, e pretendemos realizar simulações Monte Carlo para obter a distribuição dos átomos neste sistema, temperaturas de ordem magnética, bem como o estado magnético fundamental.

# Apêndice A

## Determinação dos termos do Hamiltoniano PAW

O Hamiltoniano no método PAW é obtido, como já foi mostrado, pela expressão (2.62). Salientamos que a notação adotada aqui já foi definida no Capítulo 2. Aplicamos, então, esta variação à energia total  $E$ . Inicialmente para  $\tilde{E}$ , com relação a variação de  $\tilde{\rho}$ :

$$\frac{\partial}{\partial \tilde{\rho}} \left( \sum_{\nu} f_{\nu} \langle \Phi_{\nu} | \hat{T} | \Phi_{\nu} \rangle \right) = T, \quad (\text{B.1})$$

e em seguida com relação a variação de  $\tilde{n}(r)$ :

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta \tilde{n}(r)} \{ E_{TC}[\tilde{n} + \hat{n} + \tilde{n}_c] + E_H[\tilde{n} + \hat{n}] + \int V_H[\tilde{n}_{Zc}](\tilde{n}(\vec{r}) + \hat{n}(\vec{r})) d^3r \} \\ = V_H[\tilde{n} + \hat{n} + \tilde{n}_{Zc}] + V_H[\tilde{n} + \hat{n} + \tilde{n}_c] = V_{ef}. \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

Para realizarmos a variação com relação a  $\rho_{ij}$ , é preciso definir a carga de compensação  $\hat{n}$ . Ela é escolhida de forma que  $\tilde{n}^1 + \hat{n}$  tenha o mesmo momento que a exata densidade de carga  $n^1$ . Para que isto ocorra,  $\hat{n}$  é definido da seguinte forma [53]:

$$\hat{n} = \sum_{(i,j),l,m} \rho_{ij} q_{i,j}^{l,m} g_l(\vec{r} - \vec{R}) Y_{l,m}(\vec{r} - \vec{R}) = \sum_{(i,j),l,m} \rho_{ij} \hat{Q}_{i,j}^{l,m}, \quad (\text{B.3})$$

sendo  $i$  e  $j$  o índice geral das funções parciais,  $Y_{l,m}$  um harmônico esférico para o momento angular  $l$ , com projeção  $m$ ,  $q_{i,j}^{l,m}$  os momentos da densidade de carga, e  $g$  são funções genéricas [53].

Desta forma a variação de  $\tilde{E}$  com relação a  $\rho_{ij}$ , pode ser dada por:

$$\hat{D}_{ij} = \frac{\partial \tilde{E}}{\partial \rho_{ij}} = \int \frac{\delta \tilde{E}}{\delta \tilde{n}(\vec{r})} \frac{\partial \hat{n}(\vec{r})}{\partial \rho_{ij}} d^3r = \sum_{l,m} \int V_{ef}(\vec{r}) \hat{Q}_{i,j}^{l,m}(\vec{r}) d^3r. \quad (\text{B.4})$$

Este termo leva em conta o fato de que a pseudo função  $|\Phi_{\nu}\rangle$ , não tem os mesmos momentos que a função de todos os elétrons  $|\Psi_{\nu}\rangle$ . Os termos restantes  $\tilde{E}^1$  e  $E^1$  só possuem termos que dependem de  $\rho_{ij}$ . Usando que  $n^1(\vec{r}) = \sum_{(i,j)} \rho_{ij} \langle \psi_i | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \psi_i \rangle$ , obtemos que:

$$D_{ij}^1 = \frac{\partial E^1}{\partial \rho_{ij}} = \langle \psi_i | T + V_{ef}^1 | \psi_j \rangle, \quad (\text{B.5})$$

com:

$$V_{ef}^1 = V_H[n^1 + n_{Zc}] + V_{TC}[n^1 + n_c]. \quad (\text{B.6})$$

O resultado para  $\tilde{E}^1$  é obtido de forma análoga:

$$\tilde{D}_{ij}^1 = \frac{\partial \tilde{E}^1}{\partial \rho_{ij}} = \langle \psi_i | T + \tilde{V}_{ef}^1 | \psi_j \rangle + \int d^3r \tilde{V}_{ef}^1(\vec{r}) Q_{ij}^{l,m}(\vec{r}), \quad (\text{B.7})$$

com:

$$\tilde{V}_{ef}^1 = V_H[\tilde{n}^1 + \hat{n} + \tilde{n}_{Zc}] + V_{TC}[\tilde{n}^1 + \hat{n} + \tilde{n}_c]. \quad (\text{B.8})$$

Desta forma definimos todas as quantidades para o Hamiltoniano PAW da expressão (2.63):

$$\tilde{H} = T + V_{ef} + \sum_{i,j} |p_i\rangle (\tilde{D}_{ij} + D_{ij}^1 - \tilde{D}_{ij}^1) \langle p_j|. \quad (\text{B.9})$$



# Bibliografia

- [1] D. Olego, T. Y. Chang, E. Silberg, E. A. Caridi e A. Pinczuk, *Appl. Phys. Lett.* **41**, 476 (1982).
- [2] T. Fujii, Y. Nakata, Y. Sigiyaama e S. Hiyamizu, *Jap. J. Appl. Phys.* **25**, L254 (1986).
- [3] R. Borroff, R. Merlin, A. Chin e P. K. Bhattacharya, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 1652 (1988).
- [4] G. S. Shen, T. Y. Wang e G. B. Stringfellow, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 1463 (1990).
- [5] P. Gavrilovic, F. P. Dabkowski, K. Meehan, J. E. Williams, W. Stutius, K. C. Hsieh, N. H. Jr., M. A. Shahid e S. Mahajan, *J. Cryst. Growth* **93**, 426 (1988).
- [6] T. Tanaka, H. Yanagisawa, H. Kakibayashi, S. Minagawa e T. Kajimura, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 1943 (1991).
- [7] S. Nakamura e G. Fasol, *The Blue Laser Diode* Springer, Berlin (1997).
- [8] J. Li, B. Nam, K. H. Kim, J. Y. Lin e H. X. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 61 (2001).
- [9] M. Kneissl, D. W. Treat, M. Teepe, N. Miyashita e N. M. Johnson, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2386 (2003).
- [10] A. Yasan, R. McClintock, K. Mayes, S. R. Darvish, P. Kung e M. Razeghi, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 801 (2002).
- [11] S. Nagahama, T. Yanamoto, M. Sano e T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, L788 (2001).
- [12] H. Hirayama, A. Kinoshita, T. Yamabi, y. Enomoto, A. Hirata, T. Araki, Y. Nanishi e Y. Aoyagi, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 207 (2002).
- [13] C. H. Chen, L. Y. Huang, Y. F. Chen, H. X. Jiang e J. Y. Lin, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1397 (2002).
- [14] S. W. Feng, Y. C. Cheng, Y. Y. Chung, C. C. Yang, K. J. Ma, C. C. Yan, C. Hsu, J. Y. Lin e H. X. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1377 (2003).

- [15] G. B. Stringfellow, *J. Cryst. Growth* **27**, 21 (1974).
- [16] T. Matsuoka, *J. Cryst. Growth* **189/190**, 19 (1998).
- [17] T. Takayama, M. Yuri, K. Itoh, T. Baba e J. S. Harris, *J. Cryst. Growth* **222**, 29 (2001).
- [18] T. Takayama, M. Yuri, K. Itoh e J. S. Harris, *J. Appl. Phys.* **90**, 2358 (2001).
- [19] M. Marques, L. E. Ramos, L. M. R. Scolfaro, L. K. Teles e J. R. Leite, *Proceedings of the 25th International Conference on the Physics of Semiconductors*, Osaka 200, editado por N. Miura e T. Ando, Spinger-Verlag, Berlin, p. 1411 (2001).
- [20] M. Marques, L. K. Teles, V. Anjos, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, V. N. Freire, G. A. Farias e E. F. da Silva Jr., *Appl. Phys. Lett.* **82**, 3074 (2003).
- [21] L. E. Ramos, L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, J. L. P. Castineira, A. L. Rosa e J. R. Leite, *Phys. Rev. B* **63**, 165210 (2001).
- [22] M. Marques, *Dissertação de Mestrado "Propriedades Eletrônicas das Ligas AlGaN e InGaN e da Impureza Aceitadora de Carbono"*, Instituto de Física -USP (2001).
- [23] L. K. Teles, J. Furthmüller, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite e F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **62**, 2475 (2000).
- [24] L. K. Teles, J. Furthmüller, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite e F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **63**, 85204 (2001).
- [25] L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, J. Furthmüller e F. Bechstedt, *J. Appl. Phys.* **92**, 7109 (2002).
- [26] L. K. Teles, L. G. Ferreira, L. M. R. Scolfaro e J. R. Leite, *Phys. Rev. B* **69**, 245317 (2004).
- [27] F. Bechstedt, J. Furthmüller, M. Ferhat, L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, V. Y. Davydov, O. Ambacher e R. Goldhahn, *phys. stat. sol. (a)* **195**, 628 (2003).
- [28] L. M. R. Scolfaro, L. K. Teles, M. Marques, L. G. Ferreira e J. R. Leite, *Phase Separation and Ordering in Cubic Ternary and Quaternary Nitride Alloys*, Capítulo 16 do livro *Optoelectronic Devices: III-Nitrides*, editado por M. Razeghi e M. Henini, Elsevier, UK (2004).
- [29] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
- [30] G. Kresse e J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996).
- [31] G. Kresse e J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (96).

- [32] W. E. Pickett e J. S. Moodera, *Physics Today* **39** (2001).
- [33] G. Schmidt, D. Ferrand, L. W. Molenkamp, A. T. Filip e B. J. van Wees, *Phys. Rev. B* **62**, R4790 (2000).
- [34] I. Zutic, J. Fabian e S. D. Sarma, *Rev. Mod. Phys.* **76**, 323 (2004).
- [35] S. D. Sarma, E. H. Hwang e A. Kaminski, *Solid State Communications* **127**, 99 (2003).
- [36] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtvhelkanova e D. M. Treger, *Science* **294**, 1488 (2001).
- [37] D. Awschalom e R. K. Kawakami, *Nature* **408**, 923 (2000).
- [38] Y. Ohno, D. K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno e D. D. Awschalom, *Nature* **402**, 790 (1999).
- [39] H. Ohno, *Science* **281**, 951 (1998).
- [40] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto e Y. Iye, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 363 (1996).
- [41] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert e D. Ferrand, *Science* **287**, 1019 (2000).
- [42] C. Zener, *Phys. Rev.* **81**, 440 (1950).
- [43] G. T. Thaler, M. E. Overberg, B. Gila, R. Frazier, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, J. S. Lee, S. Y. Lee, Y. D. Park, Z. G. Khim, J. Kim e R. Ren, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3964 (2002).
- [44] K. Sato e H. Katayama-Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, L485 (2001).
- [45] H. Hori, S. Sonoba, T. Sasaki, Y. Yamamoto, S. Shimizu, K. Suga e K. Kindo, *Physica B* **324**, 142 (2002).
- [46] M. L. Reed, N. A. El-Masry, H. H. Stadelmaier, M. K. Ritums, M. J. Reed, C. A. Parker, J. C. Roberts e S. M. Bedair, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3473 (2001).
- [47] P. P. Chen, F. Makino, J. J. Kim e T. Yao, *J. of Crystal Growth* **251**, 331 (2003).
- [48] V. A. Chitta, J. A. H. Coaquira, J. R. L. Fernandez, C. A. Duarte, J. R. Leite, D. Shikora, D. J. As, K. Lischka e E. Abramof, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3777 (2004).
- [49] M. E. Overberg, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, N. A. Theodoropoulou, K. T. McCarthy e A. F. Hebarb, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1312 (2001).
- [50] N. A. Theodoropoulou, A. F. Hebarb, M. E. Overberg, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, S. N. G. Chu e R. G. Wilson, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3475 (2001).

- [51] M. Zajac, J. Gosk, M. Kaminska, A. Twardowski, T. Szyszko e S. Podsiadlo, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2432 (2001).
- [52] P. E. Bröchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- [53] G. Kresse e D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
- [54] R. K. Kawakami, E. Johnston-Halperin, L. F. Chen, M. Hanson, N. Guébels, J. S. Speck, A. C. Gossard e D. D. Awschalom, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2379 (2000).
- [55] S. Sanvito e N. A. Hill, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 267202 (2001).
- [56] A.-B. Chen e A. Sher, *Semiconductor Alloys-Physics and Materials Engineering*, Plenum Press–New York and London (1995).
- [57] P. Hohenberg e W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [58] N. W. Ashcroft e N. D. Mermin, *Solid State Physics, Saunders College Publishing* (1976).
- [59] D. M. Ceperley e B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [60] J. P. Perdew e A. Zunger, *Phys. Rev.* **B23**, 5048 (1981).
- [61] Y. Wang e J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **43**, 8911 (1991).
- [62] W. Kohn e L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [63] D. Born e J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys. Leipzig* **84**, 457 (1927).
- [64] H. Hellmann, *Einführung in die quantumchemie, Deutsche, Leipzig* (1937).
- [65] R. P. Feynman, *Phys. Rev.* **56**, 340 (1939).
- [66] H. J. Monkhorst e J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1974).
- [67] D. J. Singh, *Planewaves, Pseudopotentials and LAPW Method*, Kluwer Academic Publishers, Boston (1994).
- [68] L. Kleinman e D. M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1425 (1982).
- [69] L. G. Ferreira, S.-H. Wei e A. Zunger, *Int. J. Supercomp. Appl.* **5**, 34 (1991).
- [70] N. A. Zarkevich e D. D. Johnson, *Phys. Rev. B* **67**, 64104 (2003).
- [71] R. Drautz, R. Singer e M. Fähnle, *Phys. Rev. B* **67**, 35418 (2003).
- [72] J. M. Sanches, F. Ducastelle e D. Gratias, *Physica A* **128**, 334 (1984).
- [73] V. Ozolins, C. Wolverton e A. Zunger, *Phys. Rev. B* **57**, 6427 (1998).

- [74] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller e E. Teller, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).
- [75] J. W. D. Connolly e A. R. Willians, *Phys. Rev. B* **27**, 5169 (1983).
- [76] L. Vegard, *Z. Phys.* **5**, 17 (1921).
- [77] M. E. Aumer, S. F. LeBoeuf, F. G. McIntosh e S. M. Bedair, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3315 (1999).
- [78] T. N. Oder, J. Li, J. Y. Lin e H. X. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 791 (2000).
- [79] F. G. McIntosh, K. S. Boutros, J. C. Roberts, S. M. Bedair, E. L. Piner e N. A. El-Masry, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 40 (1996).
- [80] G. Tamulaitis, K. Kazlauskas, S. Jursenas, A. Zukauskas, M. A. Khan, J. W. Yang, J. Zhang, G. Simin, M. S. Shur e R. Gaska, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2136 (2000).
- [81] A. P. Lima, C. R. Miskys, U. Karrer, O. Ambacher, A. Wenzel, B. Rauschenbach e M. Stutzmann, *J. Cryst. Growth* **220**, 341 (2000).
- [82] M. E. Aumer, S. F. LeBoeuf, B. F. Moody e S. M. Bedair, *Appl. Phys. Lett* **79**, 3803 (2001).
- [83] T. Nishida, H. Saito e N. Kobayashi, *Appl. Phys. Lett* **78**, 399 (2001).
- [84] A. Kinoshita, H. Hirayama, M. Ainoya, Y. Aoyagi e A. Hirata, *Appl. Phys. Let* **77**, 175 (2000).
- [85] N. Otsuka, A. Tsujimura, Y. Hasegawa, G. Sugahara, M. Kume e Y. Ban, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2* **39**, L445 (2000).
- [86] V. Adivarahan, J. Zhang, Chitnis, W. Shuai, J. Sun, R. Pachipulusu, M. Shatalov e M. A. Khan, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, L435 (2002).
- [87] H. Hirayama, Y. Enomoto, A. Kinoshita, A. Hirata e Y. Aoyagi, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1589 (2002).
- [88] H. Hirayama, A. Kinoshita, A. Hirata e Y. Aoyagi, *phys. stat. sol. (a)* **188**, 83 (2001).
- [89] V. Adivarahan, A. Chitnis, J. P. Zhang, M. Shatalov, J. W. Yang, G. Simin e M. A. Khan, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 4240 (2001).
- [90] A. Yasan, R. McClintock, K. Mayes, S. R. Darvish, H. Zhang, P. Kung e M. Razeghi, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2151 (2002).
- [91] Y. He, Y. K. Song, A. V. Nurmikko, J. Su, M. Gherasimova, G. Cui e J. Han, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 463 (2004).

- [92] H. Sugawara, M. Ishikawa e G. Hatakoshi, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1010 (1990).
- [93] J. I. Davies, A. C. Marshall, M. D. Scott, e R. J. M. Griffiths, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 276 (1988).
- [94] S. Hiyamizu, T. Fujii, S. Muto, T. Inata, Y. Nakata, Y. Sugiyama e A. Sasa, *J. Cryst. Growth* **81**, 349 (1987).
- [95] H. Tremkin, K. Alavi, W. R. Wagner, T. P. Pearsall e A. Y. Cho, *Appl. Phys. Lett.* **42**, 845 (1983).
- [96] P. Offermans, P. M. Koenraad, J. H. Wolter, J. D. Song, J. M. Kim, S. J. Bae e Y. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1191 (2003).
- [97] J. D. Song, D. C. Heo, I. K. Han, J. M. Kim, T. Y. Lee e S. H. Park, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 873 (2004).
- [98] J. D. Song, J. S. Yu, J. M. Kim, S. J. Bae e Y. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4650 (2002).
- [99] G. B. Stringfellow, *J. Appl. Phys.* **54**, 404 (1983).
- [100] T. Matsuoka, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 105 (1997).
- [101] S. G. Chen e X. Q. Fan, *J. Phys. Condens. Mat.* **9**, 3151 (1997).
- [102] I. Petrov, E. Mojab, R. C. Powell, J. E. Greene, L. Hultman e J. E. Sundgren, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2491 (1992).
- [103] A. Tabata, A. P. Lima, L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, V. Lemos, B. Schöttker, T. Frey, D. Shikora e K. Lischka, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 362 (1999).
- [104] M. Marques, L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, J. Furthmüller e F. Bechtold, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 890 (2003).
- [105] L. K. Teles, M. Marques, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite e L. G. Ferreira, *Brazilian Journal of Physics* **34**, 593 (2004).
- [106] L. K. Teles, M. Marques, L. G. Ferreira, L. M. R. Scolfaro e J. R. Leite, *Microelectronics Journal* **35**, 53 (2004).
- [107] R. Enderlein e N. J. M. Horing, *Fundamentals of Semiconductor Physics and Devices* Ed. World Scientific, Singapore (1997).
- [108] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices* John Wiley and Sons, Singapore (1981).
- [109] M. Marques, L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, L. G. Ferreira e J. R. Leite, *Phys. Rev. B* **70**, 073202 (2004).

- [110] M. Marques, L. G. Ferreira, L. K. Teles e L. M. R. Scolfaro, *Phys. Rev. B* **aceito, em produção** (2005).
- [111] M. Marques, L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite e L. G. Ferreira, *phys. stat. sol. (c)* **2**, 2508 (2005).
- [112] J. H. Edgar, *Properties of Group-III Nitrides* INSPEC, Exeter (1998).
- [113] S. H. Wei, L. G. Ferreira, J. E. Bernard e A. Zunger, *Phys. Rev. B* **42**, 9622 (1990).
- [114] V. Y. Davydov, A. A. Klochikhin, R. P. Seisyan, V. V. Emtsev, S. V. Ivanov, F. Bechstedt, J. Furthmüller, H. Harima, A. V. Mudryi, J. Aderhold, O. Semchinova e J. Graul, *phys. stat. sol. (b)* **229**, R1 (2002).
- [115] J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager, E. E. Haller, H. Lu, W. J. Schaff, Y. Saito e Y. Nanishi, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3967 (2002).
- [116] R. Goldhahn, J. Scheiner, S. Shokhovets, T. Frey, U. Köhler, D. J. As e K. Lischka, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 291 (2000).
- [117] F. Sökeland, M. Rohlfing, P. Krüger e J. Pollmann, *Phys. Rev. B* **68**, 075203 (2003).
- [118] R. F. Kopf, H. P. Wei, A. P. Perley e G. Livescu, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2386 (1992).
- [119] L. A. Cury, J. Beerens e J. P. Praseuth, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1804 (1993).
- [120] J. Böhrer, A. Krost e D. B. Bimberg, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1918 (1993).
- [121] J. C. Fan e Y. F. Chen, *J. Appl. Phys.* **80**, 1239 (1996).
- [122] I. Vurgaftman, J. R. Meyer e L. R. Ram-Mohan, *Appl. Phys. Rev.* **89**, 2001 (1996).
- [123] S. P. Nadja, A. H. Kean, M. D. Dawson e G. Duggan, *J. Appl. Phys.* **77**, 3412 (1995).
- [124] A. D. Prins, J. L. Sly, A. T. Meney, D. J. Dunstan, E. P. O'Reilly, A. R. Adams e A. Valster, *J. Phys. Chem. Solids* **56**, 349 (1995).
- [125] D. J. Mowbray, O. P. Kowalski, M. Hopkinson, M. S. Skolnick e J. P. R. David, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 213 (1994).
- [126] S. Adachi, S. Ozaki, M. Sato e K. Ohtsuka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 537 (1996).
- [127] C. H. Chen, Y. F. Chen, Z. H. Lan, L. C. Chen, K. H. Chen, H. X. Jiang e J. Y. Lin, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1480 (2004).
- [128] S. Yamaguchi, M. Kariya, S. Nitta, H. Kato, T. Takeuchi, C. Wetzel, H. Amano e I. Akasaki, *J. Cryst. Growth* **195**, 309 (1998).

- [129] M.-Y. Ryu, C. Q. Chen, E. Kuokstis, J. W. Yang, G. Simin, M. A. Khan, G. G. Sim e P. W. Yu, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3943 (2002).
- [130] J. Han, J. J. Figiel, G. A. Petersen, S. M. Myers, M. H. Crawford e M. A. Banas, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 2372 (2000).
- [131] J. M. Kikkawa e D. D. Awschalom, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4313 (1998).
- [132] J. M. Kikkawa e D. D. Awschalom, *Nature* **397**, 139 (1999).
- [133] S. A. Crooker, D. A. Tulchinsky, J. Levy e D. D. Awschalom, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 505 (1995).
- [134] S. Sanvito, *Phys. Rev. B* **68**, 054425 (2003).
- [135] M. A. Boselli, I. C. da Cunha Lima, J. R. Leite, A. Troper e A. Ghazali, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1138 (2004).
- [136] Y. Cui, V. K. Lazarov, M. M. Goetz, H. Liu, D. P. Robertson, M. Gajdardziska-Josifovska e L. Li, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4666 (2003).
- [137] K. Suzuki, Y. Yamaguchi, T. Kaneko, H. Yoshida, Y. Obi, H. Fujimori e H. Morita, *J. Phys. Soc. Japan* **70**, 1084 (2001).
- [138] A. Janotti, S.-H. Wei e L. Bellaiche, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 766 (2003).
- [139] B. R. Sahu e L. Kleinman, *Phys. Rev. B* **68**, 113101 (2003).
- [140] M. Marques, L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, J. Furthmüller, F. Bechstedt e L. G. Ferreira, *Appl. Phys. Lett.* **aceito, em produção** (2005).
- [141] B. Sanyal, O. Bengone e S. Mirbt, *Phys. Rev. B* **68**, 205210 (2003).
- [142] L. Kronik, M. Jain e J. R. Chelikowsky, *Phys. Rev. B* **66**, 041203 (2002).







# Lista de Figuras

2.1	A célula unitária hexaédrica, com as respectivas 8 posições numeradas 1,2,3...,8 para os cátions. $\vec{a}_1$ , $\vec{a}_2$ e $\vec{a}_3$ são os vetores primitivos. . . . .	26
2.2	Projeção (001) dos 4 hexaedros associados a cada sítio. Os hexaedros são um pouco deformados para melhor visualização. As linhas mais grossas "sobem" na direção (001), enquanto as linhas mais finas "descem". As linhas grossas intermediárias são perpendiculares a (011). As linhas pontilhadas estão atrás das faces superiores do hexaedro. . . . .	27
3.1	Imagem de uma experiência de catodoluminescência para a liga quaternária $\text{Al}_{0,121}\text{Ga}_{0,845}\text{In}_{0,034}\text{N}$ , extraída da referência [12]. . . . .	40
3.2	Constante de rede, em função das composições $x$ e $y$ , à temperatura de 1000 K, para a liga quaternária $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ . Em vermelho temos a linha em que a constante de rede da liga é igual à constante de rede do GaN. . . . .	45
3.3	Comparação entre dados experimentais e nossos cálculos para o parâmetro de rede da liga $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ . Em verde correspondem dados da referência [77] e em vermelho da referência [79]. Na parte superior direita da figura, temos o mesmo plano visto de outro ângulo para facilitar a comparação. . . . .	46
3.4	Comprimentos de ligação entre primeiros vizinhos Al-N, Ga-N e In-N, em função da composição $(x, y)$ , para a liga quaternária $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ . . . . .	48
3.5	Comprimentos de ligação entre primeiros vizinhos Al-P, Ga-P e In-P, em função da composição $(x, y)$ , para a liga quaternária $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{P}$ . . . . .	49
3.6	Comprimentos de ligação entre primeiros vizinhos Al-As, Ga-As e In-As, em função da composição $(x, y)$ , para a liga quaternária $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}$ . . . . .	50
3.7	Descrição, em termos da afinidade entre os átomos, da distribuição dos átomos em uma célula Monte Carlo termodinamicamente estável no caso teste da liga ternária $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ . O cálculo foi feito para as temperaturas de 200, 400, 600 e 800 K. A linha tracejada indica a linha binodal esquemática para os resultados Monte Carlo. A linha pontilhada horizontal indica afinidade 1 (distribuição aleatória de átomos). As afinidades são representadas por círculos cheios (Ga-Ga), quadrados cheios (In-In) e quadrados vazios (Ga-In). . . . .	53

3.8	Afinidade In-In versus a temperatura para a liga quaternária $\text{Al}_{0,20}\text{Ga}_{0,76}\text{In}_{0,04}\text{N}$ . As afinidades Al-Al, Ga-Ga, Al-Ga, Al-In, e Ga-In são mostradas no canto superior direito. . . . .	55
3.9	Afinidade In-In versus a temperatura para a liga quaternária $\text{Al}_{0,20}\text{Ga}_{0,76}\text{In}_{0,04}\text{P}$ . As afinidades Al-Al, Ga-Ga, Al-Ga, Al-In, e Ga-In são mostradas no canto superior direito. . . . .	55
3.10	Afinidade In-In versus a temperatura para a liga quaternária $\text{Al}_{0,20}\text{Ga}_{0,76}\text{In}_{0,04}$ As. As afinidades Al-Al, Ga-Ga, Al-Ga, Al-In, e Ga-In são mostradas no canto superior direito. . . . .	56
3.11	Estudo comparativo da afinidade In-In versus a temperatura entre fosfetos, arsenetos e nitretos para três composições distintas. . . . .	57
3.12	Afinidades versus a composição de Al no regime de composições em que a liga $\text{AlGaInN}$ é "casada" com o $\text{GaN}$ . As afinidades são representadas por: triângulos cheios (Al-Al), círculos cheios (Ga-Ga), quadrados cheios (In-In), triângulos vazios (Al-Ga), círculos vazios (Al-In) e quadrados vazios (Ga-In). . . . .	58
3.13	Afinidades versus a composição de Al no regime de composições em que a liga $\text{AlGaInP}$ é "casada" com o $\text{GaAs}$ . As afinidades são representadas por: triângulos cheios (Al-Al), círculos cheios (Ga-Ga), quadrados cheios (In-In), triângulos vazios (Al-Ga), círculos vazios (Al-In) e quadrados vazios (Ga-In). . . . .	59
3.14	Afinidades versus a composição de Al no regime de composições em que a liga $\text{AlGaInAs}$ é "casada" com o $\text{InP}$ . As afinidades são representadas por: triângulos cheios (Al-Al), círculos cheios (Ga-Ga), quadrados cheios (In-In), triângulos vazios (Al-Ga), círculos vazios (Al-In) e quadrados vazios (Ga-In). . . . .	60
3.15	Valor do <i>gap</i> direto $E_{gap}^{\Gamma-\Gamma}$ em função da composição $(x, y)$ para a liga $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ . . . . .	61
3.16	<i>Gap</i> direto $\Gamma-\Gamma$ (em vermelho) e <i>gap</i> indireto $\Gamma-X$ (em preto) em função da composição $(x, y)$ para a liga $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ . . . . .	63
3.17	Linha de transição da região de <i>gap</i> direto a região de <i>gap</i> indireto no plano de composição $(x, y)$ , para a liga $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ . . . . .	64
3.18	<i>Gap</i> de energia em função da composição de Al para a liga $(\text{Ga}_{0,47}\text{In}_{0,53}\text{As})_z(\text{Al}_{0,48}\text{In}_{0,52}\text{As})_{1-z}$ , com $z$ variando de 0 a 1 ( $x = 0,48z$ , variando de 0 a 0,48), condição em que esta liga é "casada" com o $\text{InP}$ . Os círculos cheios são resultados do cálculo e a linha cheia corresponde ao ajuste. . . . .	65
3.19	<i>Gap</i> de energia, em função da composição de Al $x$ , para a liga $\text{Al}_x\text{Ga}_{0,5-x}\text{In}_{0,5}\text{P}$ , condição em que esta liga é casada com o $\text{GaAs}$ . . . . .	66

3.20	Experiências de fotoluminescência (PL) (linha cheia) e de fotoluminescência de excitação (PLE) (linha tracejada), que mostram a dupla emissão (pico A correspondente à emissão no UV e pico C correspondente à emissão no verde) observada na liga quaternária $Al_{0,15}Ga_{0,83}In_{0,02}N$ , como extraída da referência [14]. . . . .	68
3.21	Afinidades como função da composição de In para o sistema $Al_{0,15}Ga_yIn_{0,85-y}X$ , $X= As, P$ ou $N$ . O cálculo é executado para as típicas temperaturas de crescimento: 1073 K para a liga AlGaInN, 973 K para a liga AlGaInP e 923 K para a liga AlGaInAs. As afinidades são representadas por: triângulos cheios (Al-Al), círculos cheios (Ga-Ga), quadrados cheios (In-In), triângulos vazios (Al-Ga), círculos vazios (Al-In), quadrados vazios (Ga-In). . . . .	70
3.22	Distribuição termodinamicamente estável dos átomos na célula Monte Carlo, no caso de formação dos aglomerados de GaInN (3 % de In) à esquerda, e no caso de separação de uma fase rica em In (5 % de In) à direita. Abaixo de cada distribuição mostramos as afinidades correspondentes entre os átomos de In-In, Al-In e Ga-In. A temperatura em que o cálculo foi realizado é de 800 °C, a quantidade de Al é de 20 % e apenas os átomos de Al e In são mostrados. . . . .	71
3.23	Espectro de catodoluminescência (CL) para a liga AlGaInN, de Chen e colaboradores, extraída da referência [127], que mostra a emissão de radiação UV de diferentes regiões na amostra: dentro dos aglomerados de GaInN e fora destes aglomerados (matriz da liga AlGaInN). . . . .	72
4.1	Energia total, por par de átomos, versus a constante de rede para a estrutura zincblende do MnN. As linhas sólida, pontilhada, tracejada e pontilhada-tracejada representam respectivamente os estados FM, AFM na direção [100], AFM na direção [111] e NM. O gráfico no canto superior esquerdo mostra a diferença, em energia por par, entre os estados AFM [100] ou AFM [111] e o estado FM. . . . .	81
4.2	Energia total, por par de átomos, para o MnN na estrutura wurtzita, para a constante de rede de mínima energia do próprio MnN (estruturas otimizadas), e para as constantes de rede do AlN, do GaN e do InN. Os triângulos, quadrados e círculos representam, respectivamente, os estados FM, AFM e NM. . . . .	82



# Lista de Tabelas

2.1	Quatro possíveis escolhas para bases da célula de 8 átomos (hexaedro). A constante de rede é tomada como $a = 2$ . Os sítios na mesma vertical são relacionados pelas combinações dos vetores de translação (022), (202), ou (220). Por exemplo, se uma configuração em que os sítios são ocupados pelos átomos 0, 1, ou 2 é 20122101, então ela é representada pelo número ternário $2 \times 3^7 + 0 \times 3^6 + 1 \times 3^5 + 2 \times 3^4 + 2 \times 3^3 + 1 \times 3^2 + 0 \times 3^1 + 1 \times 3^0 = 20122101_3 = 4843$ . . . . .	28
2.2	Configurações de alta simetria de átomos A, B, e C numa rede cúbica de face centrada, com estrutura zinblende. As configurações de mais alta simetria são arranjadas na célula unitária hexaédrica e são caracterizadas pelos "números ternários". (ver Tabela 2.1). Cada "número ternário" típico esta representando classes com a mesma simetria mas com composições diferentes. Por exemplo, o ternário $10000001_3$ também representa as classes $20000002_3$ , $12222221_3$ , $21111112_3$ , $01111110_3$ , e $02222220_3$ ( $L1_2$ ). Muitas configurações de alta simetria são super-redes com vetores definidos e repetem padrões de planos. Os nomes das configurações, quando conhecidos, seguem aqueles da Ref. [73]. As configurações não correspondentes a números ternários, que não são arranjos da célula hexaédrica, podem ser expandidas em termos dos "números ternários". . . . .	29
2.3	Teste da expansão da Eq. (2.64) para o cálculo da energia total do conjunto de estruturas básicas periódicas. Este resultado é comparado com os valores diretamente calculados. A quarta coluna mostra a diferença por átomo átomo entre os dois casos. . . . .	30
3.1	Ajuste de uma função linear para a variação dos comprimentos de ligação, em função das composições $x$ e $y$ , para a liga quaternária $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ . Também é apresentado o erro máximo entre um ponto calculado e o equivalente dado pelo ajuste. . . . .	49
3.2	Ajuste de uma função linear para a variação dos comprimentos de ligação, em função das composições $x$ e $y$ , para as ligas quaternárias $Al_xGa_yIn_{1-x-y}P$ e $Al_xGa_yIn_{1-x-y}As$ . Também é apresentado o erro máximo entre um ponto calculado e o equivalente dado pelo ajuste. . . . .	50

3.3	Valores de <i>bowing</i> constante ( $b_{ABN} = b$ ), e dependente da composição ( $b_{ABN} = \alpha + \beta x + \gamma y$ ) para as ligas ternárias AlGaIn, GaInN e AlInN. . .	63
3.4	Comparação entre o valor calculado ( $E_{gap}^{calc.}$ ) e o valor experimental do <i>gap</i> de energia ( $E_{gap}^{exp.}$ ) para diversas amostras da liga AlGaInN crescida sobre o GaN. Para isto, fazemos uma correção linear, em função da composição, ao resultado para o <i>gap</i> de energia ( $LDA + GQCA$ ), de modo que no limite dos compostos binários AlN ( $x \rightarrow 1$ ), GaN ( $y \rightarrow 1$ ) e InN ( $(1-x-y) \rightarrow 1$ ) obtemos os <i>gaps</i> de energia experimentais para a fase wurtzita (6,2, 3,4 e 0,7 eV, respectivamente [114–116]). . . . .	69
4.1	Constante de rede otimizada $a$ (in $\text{Å}$ ) e razão $c/a$ para os estados NM, FM, e AFM do MnN- $w$ . . . . .	82