



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

FACULDADE DE CIÊNCIAS

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIA E TECNOLOGIA DOS MATERIAIS**

CARMEN REGINA DE SOUZA

**EFEITO DE VACÂNCIAS DE NITROGÊNIO,
GÁLIO E OUTROS PARÂMETROS DA
CÉLULA UNITÁRIA NAS PROPRIEDADES
ELETRÔNICAS DO GaN**

Bauru - SP
2014

CARMEN REGINA DE SOUZA

**EFEITO DE VACÂNCIAS DE NITROGÊNIO,
GÁLIO E OUTROS PARÂMETROS DA
CÉLULA UNITÁRIA NAS PROPRIEDADES
ELETRÔNICAS DO GaN**

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração em Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Aguinaldo Robinson de Souza.

Bauru - SP
2014

Souza, Carmen Regina de.

Efeitos de vacâncias de Nitrogênio, Gálio e outros parâmetros da célula unitária nas propriedades eletrônicas do GaN / Carmen Regina de Souza, 2014
83 f.

Orientador: Aguinaldo Robinson de Souza

Dissertação (Mestrado)- Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2010

1. GaN. 2. Otimização. 3. Simulação computacional.
4. Vacâncias. 5. Temperatura. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

CARMEN REGINA DE SOUZA

**EFEITO DE VACÂNCIAS DE NITROGÊNIO, GÁLIO E OUTROS
PARÂMETROS DA CÉLULA UNITÁRIA NAS PROPRIEDADES
ELETRÔNICAS DO GaN**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, da Universidade Estadual Paulista, Campus de Bauru, para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Aguinaldo Robinson de Souza – orientador
Departamento de Química – Faculdade de Ciências – UNESP – Bauru

Prof. Dr. Lucas Colucci Ducati
Instituto de Química – Universidade de São Paulo – São Paulo

Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva
Departamento de Química – Faculdade de Ciências – UNESP – Bauru



ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado de CARMEN REGINA DE SOUZA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 17 dias do mês de dezembro do ano de 2013, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro da Pós-graduação/FC, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. AGUINALDO ROBINSON DE SOUZA do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. LUCAS COLUCCI DUCATI do(a) Instituto de Química / Universidade de São Paulo, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE Mestrado de CARMEN REGINA DE SOUZA, intitulada "EFEITO DE VACÂNCIAS DE NITROGENIO, GÁLIO E OUTROS PARÂMETROS DA CELULA UNITÁRIA NAS PROPRIEDADES ELETRONICAS DO GaN". Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADA. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. AGUINALDO ROBINSON DE SOUZA

Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA

Prof. Dr. LUCAS COLUCCI DUCATI

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por nunca me deixar desistir.

Ao coordenador do Curso de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Prof. Dr. Luis Vicente de Andrade Scalvi, representando todos os docentes que colaboraram com a minha formação acadêmica e com a realização desta pesquisa.

Prof. Dr. Aguinaldo Robinson de Souza, orientador, que com sua paciência e amizade foi fundamental para que eu concluísse este trabalho. Por nunca ter desistido de me ajudar e me orientar.

Aos professores que aceitaram compor a banca de qualificação e defesa deste trabalho, Prof. Dr. Lucas Colucci Ducati, Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva, Prof. Dr. Julio Ricardo Sambrano e Prof. Dr. Nelson Henrique Morgon.

À minha família pela paciência e amor incondicional.

Ao meu namorado, Danilo, que me ajudou com seu amor, sua paciência e sua inteligência.

Aos meus amigos que me entenderam e me deram forças em todos os momentos, Nádia, Juliana, Ana Carolina, Helen, Mariana, Adriane, Lívia, Francine, Maurício, Naiara e André.

*"Deus nos concede, a cada dia, uma página de vida nova
no livro do tempo. Aquilo que colocamos nela,
corre por nossa conta."*

Francisco Cândido Xavier

RESUMO

Neste trabalho buscamos, após gerar simulações computacionais usando a teoria DFT e como instrumento o programa Crystal09, na supercélula de 32 átomos do GaN, comparar a estrutura não otimizada com a otimizada, a fim de compreender suas principais diferenças. Em uma segunda etapa da pesquisa, analisamos os efeitos das vacâncias de átomos de gálio e de nitrogênio em mais de um átomo na mesma estrutura, simulando defeitos nesse material. Por fim, estudamos os efeitos indiretos da variação da temperatura no gap de energia. Pudemos concluir que, em relação a energia total e o valor do gap de energia, as estruturas otimizada e não otimizada apresentam valores muito próximos, não apresentando muitas vantagens o processo de otimização. Em alguns casos, o material tornou-se degenerado do tipo p ou n , de acordo com a vacância apresentada. Simulamos e analisamos os efeitos que o aumento da temperatura causa nos valores dos parâmetros a e c na célula unitária, determinando o gap de energia, pudemos observar a sua diminuição, favorecendo a condutividade elétrica do material.

Palavras-chave: GaN; otimização; simulação computacional; vacâncias; temperatura.

ABSTRACT

In this research we seek, after generating computer simulations using the DFT theory and the Crystal09 program as a tool in the supercell of 32 atoms of GaN, compared to non-optimized structure with optimized in order to understand their differences. In a second stage of the research, analyzed the effects of vacancies and gallium atoms of nitrogen in more than one atom in the same structure, simulating defects in this material. Finally, we study the indirect effects of temperature variation in the energy gap. We concluded that, in relation to total energy and the value of the energy gap, the optimized and non-optimized structures have very similar values, not presenting many advantages the optimization process. In some cases, the material became degenerate p-type or n-type, in accordance with the vacancy appears. We simulate and analyze the effects that the increase in temperature causes the values of the unit cell parameters a and c , determining the energy gap, we could observe its decrease, favoring the electrical conductivity of the material.

Keywords: GaN, optimization, computational simulation; vacancies; temperature.

Sumário

1	Introdução.....	11
2	Fundamentação Teórica.....	14
2.1	Semicondutores.....	14
2.2	Semicondutores dos grupos III-IV e suas ligas.....	15
2.3	Nitreto de gálio.....	18
2.4	Zona de Brillouin.....	19
2.5	Vacâncias.....	20
2.6	Simulação Computacional.....	21
2	Objetivo.....	22
3	Metodologia.....	24
3.1	Programa Crystal.....	26
3.2	Programa XCrysden (Crystalline Structures Density).....	33
3.3	GridUnesp.....	34
4	Resultados e Discussões.....	35
4.1	Análise da estrutura otimizada e não otimizada.....	35
4.2	Estudo do gap considerando a variação dos parâmetros a e c.....	44
4.3	Estudo da estrutura com vacâncias.....	47
5	Conclusões.....	63
6	Perspectivas futuras.....	66
7	Referências.....	67
8	Anexos.....	70

1 Introdução.

A crescente demanda mundial por maior rapidez e suporte tecnológico impulsionou a indústria de sistemas operacionais e computacionais na busca de novos programas, softwares e sistemas de clusters e grids para armazenamento e processamento de informações relevantes para a sociedade em geral e ao desenvolvimento científico e tecnológico em particular.

Assim, na química teórica e computacional podemos utilizar esses recursos e estudar estruturas e materiais em nível microscópico, sem a necessidade de obtenção destes compostos reais em laboratórios e sem o uso de equipamentos de alto custo, que requerem reagentes e lugares específicos como, por exemplo, laboratórios especializados. Esses sistemas de clusters e grids tem um valor relativamente baixo se comparado ao número de dados e informações geradas.

Nesta perspectiva, este trabalho busca estudar, usando sistema de cluster – GridUnesp – e os programas computacionais Crystal09 e XCrisDen, a estrutura do semicondutor Nitreto de Gálio (GaN), com estrutura de supercélula de 32 átomos (replicação da célula unitária, mantendo suas propriedades), comparando a estrutura otimizada com a não otimizada. O principal interesse é determinar e discutir a estrutura de menor energia, determinada com base no estudo das distâncias de ligações, ângulos e diedros formados dentro do retículo cristalino do GaN, e discutir as propriedades eletrônicas derivadas desses estudos como, por exemplo, as contribuições dos orbitais atômicos na estrutura de bandas e a contribuição dos orbitais atômicos/moleculares na densidade de estados (DOS).

A estrutura do GaN não otimizada é um modelo em que não se leva em consideração as possíveis alterações nas posições relativas dos átomos, produto das

interações atômicas e modificações nas distâncias interatômicas, tornando sua estrutura distante de um modelo mais próximo da realidade, uma vez que essas interações determinam as distâncias e os ângulos das ligações químicas. Assim, o estudo da estrutura otimizada, possibilita verificar a influência dessas interações e obtêm-se diferentes valores para parâmetros que definem a estrutura cristalina do material, em relação a distâncias de ligações, ângulos e diedros. Esse tipo de estudo aproxima o modelo estudado da estrutura real do GaN.

Além dessas estruturas, otimizadas e não otimizadas, estudamos outras que apresentam vacâncias, que é a retirada de um átomo em uma posição qualquer do modelo a fim de simular defeitos inerentes a qualquer estrutura de sólido. Com base nessas simulações, obtivemos a energia total do sistema com vacâncias de um ou mais átomos de Ga e de N, em que analisamos seus respectivos gaps de energia. A quantidade de energia necessária para que o elétron efetue essa transição é chamada de banda proibida, *band gap* ou, apenas, gap. Os gaps determinam a direção de movimento dos elétrons entre as bandas de valência e de condução, com orientação por meio dos valores de coordenadas do GaN.

O gap pode ser direto ou indireto. O gap indireto ocorre quando o ponto máximo da banda de valência e o ponto mínimo da banda de condução se encontram em diferentes faixas da zona de Brillouin. Já o gap direto ocorre quando esses pontos coincidem na mesma faixa da zona de Brillouin. No gap direto, ao ter um elétron transferido da banda de valência para a banda de condução, ocorre a absorção de energia e, na volta ao estado de energia mínima, há a liberação de luz. Já nos materiais de gap indireto, a energia absorvida é liberada, não apenas na forma de luz, mas também na forma de calor, ou seja, são emitidos fônons.

Usamos os valores de gap para identificar se a estrutura do GaN permanece semicondutora ou não, para um estado de degeneração tipo p ou tipo n . Nos materiais puros, como o silício e o germânio, esse estado intermediário de condução apresentado pelos semicondutores, possui *band gap* inferior a 2,0 eV (SHACKELFORD, 2009). Também analisamos as densidades de estados para estes casos de vacância, identificando qual elemento pode contribuir com maior eficiência na alteração das propriedades do GaN.

Para o estudo da otimização, foram considerados dois grupos de parâmetros de estrutura tetraédrica para o GaN: um grupo com parâmetros antes da otimização e o outro com parâmetros da estrutura otimizada. Para as estruturas contendo vacância, usamos os parâmetros da otimização. No Crystal09 não há, ainda, a possibilidade de se otimizar a estrutura do GaN com vacâncias, pois não comporta essas informações juntas. Portanto, usamos os parâmetros a e c , obtidos na otimização da estrutura, para gerar as estruturas contendo vacância.

Para analisar a relação indireta com da temperatura com o gap do material, foram alterados os parâmetros a e c da rede do GaN, obtendo os respectivos valores do gap.

2 Fundamentação Teórica.

2.1 Semicondutores

A classificação dos compostos sólidos que apresentam a propriedade de condução de eletricidade dá-se pela ocupação das bandas de energia pelos elétrons. Esse conceito é fundamental para o entendimento das propriedades desses materiais, como condutividade elétrica ou o comportamento mediante uma mudança de temperatura (ASHCROFT; MERMIN, 1976; KITTEL, 2005). Na Figura 1 apresentamos esses conceitos.

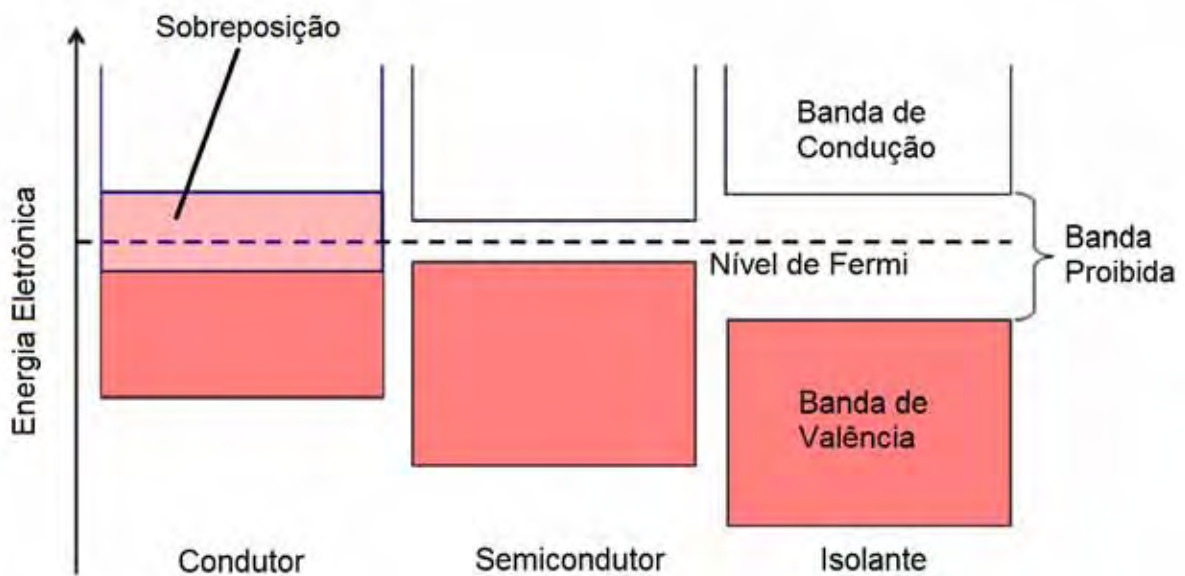


Figura 1 – Bandas de energia para materiais condutores, semicondutores e isolantes.

Podemos observar na Figura 1 que a distinção entre essas classes de compostos dá-se pela largura da banda de energia proibida, ou seja, a menor distância entre a banda de condução e a banda de valência. Tal largura é denominada gap de

energia. Os materiais isolantes apresentam gap muito largo, com valores maiores que 5,0 eV, o que dificulta a passagem dos elétrons da camada de valência para a de condução. Para os semicondutores, a largura do gap apresenta menor escala se comparado aos isolantes, ocorrendo a transição dos elétrons entre as bandas, para valores de gap inferiores a 2,0 eV. Nos condutores ocorre a sobreposição das bandas, uma vez que não há a banda de energia proibida (KITTEL, 2005).

Pode-se também realizar a análise comparando o nível de Fermi e a localização do gap na estrutura de bandas. Se o nível de Fermi estiver localizado entre a banda de valência e condução, considera-se o material semicondutor; se o nível de Fermi estiver localizado na banda de condução, considera-se o material condutor. (CAMPOS, 2010). Em suma, pode-se dizer que o nível de Fermi é o nível eletrônico de maior energia ocupado em um sólido, à temperatura de 0°K.

O nível de Fermi localiza-se próximo da banda de condução à medida que a concentração de elétrons aumenta e a concentração de “buracos” diminui. Caso contrário, o nível de Fermi aproxima-se da banda de valência. Quando o nível de Fermi está localizado muito próximo à banda de condução ou à de valência, dizemos que o material semicondutor é degenerado, do tipo n ou do tipo p , respectivamente.

No semicondutor degenerado tipo n há um excesso de elétrons e observa-se a proximidade do nível de Fermi em relação à banda de condução. No semicondutor degenerado tipo p , há uma deficiência de elétrons no material e o nível de Fermi apresenta-se mais próximo à banda de valência (CAMPOS, 2010).

2.2 Semicondutores dos grupos III-IV e suas ligas.

Desde a década de 80, muitos experimentos e estudos tanto de simulação como teóricos vêm sendo realizados para identificar as propriedades de elementos semicondutores, especialmente os dos grupos III e IV da Tabela Periódica dos Elementos Químicos. As propriedades que estes elementos mostraram ter como gap de energia largo, possibilidade de dopagens, vacâncias, estabilidade termodinâmica, os tornam viáveis para a produção de dispositivos de importância tecnológica como os opto eletrônicos.

Os primeiros dispositivos foram elaborados por Shuji Nakamura com a produção dos diodos emissores de luz (LED – *Light Emmiting Diodes*) e dos diodos de laser (LD – *Laser Diodes*). Os primeiros LED foram produzidos a partir do GaN, e operam na região verde-azul do espectro eletromagnético. Os LD, por sua vez, operam em um amplo intervalo do espectro. O primeiro LD produzido, por exemplo, o InGaN, emite luz no ultravioleta (UV) (NAKAMURA, 1999; NAKAMURA et al., 1996; 1997; 2004).

O grande interesse por estes compostos semicondutores viabilizou técnicas mais específicas de crescimentos de filmes de alta qualidade sobre diferentes substratos e variadas condições de temperaturas e pressão. Também foi responsável pelo surgimento de novos nitretos do grupo III e suas ligas ternárias e quaternárias.

São características desses semicondutores: ligações químicas fortes, elevada condutividade elétrica, alto ponto de fusão, elevada dureza e módulo de compressibilidade. Tais características, associadas aos largos valores de gap direto, torna-os adequados para a emissão de luz (MORKOÇ et al., 1994). Estes valores de gap variam de 1,9 eV para o InN, 3,4 eV para o GaN e 6,2 eV para o AlN (KARCH; BECHSTEDT, 1997).

Até o momento, o AlN, InN e GaN foram os mais estudados para a emissão de luz e por apresentarem Gap direto de energia (STRITE, MORKOÇ, 1992; DAVIS, 1993; MORKOÇ et al., 1994; PONCE, BOUR, 1997; NAKAMURA, 1997). Entretanto, o preparo destes materiais para uso em larga escala é difícil e demorado, uma vez que apresentam grande diferença entre seus parâmetros de rede, principalmente devido ao substrato usado no local no qual é obtido, o que dificulta a formação de uma liga homogênea e sem alteração em suas propriedades eletrônicas. Sua cristalização, que pode ser do tipo *zinc blende* ou *wurtzita*, em temperatura ambiente, é termodinamicamente instável. Sua estrutura mais comum é a hexagonal: *wurtzita* (MADELUNG, 2004).

As ligas formadas por InGaN, InAlN e AlGaIn, possibilitam o controle do gap e do parâmetro de rede, relativo ao plano de crescimento, obtendo novas ligas com os mesmos parâmetros de rede e camadas sujeitas a uma tensão ajustável dentro do plano. Porém, o obstáculo de crescimento para essas ligas é a determinação da temperatura correta para o crescimento de uma liga com qualidade e cristalinidade adequada. Apesar deste fato, essas ligas tem sido alvo de muitos trabalhos experimentais, como a aplicação de LD que emitem ondas eletromagnéticas na região UV que são formados por um sistema AlGaInN / GaInN (KNEISSL et al., 2003), enquanto que os LED e LD, formados por um sistema AlGaInN / AlGaInN (YASAN et al., 2002; NAGAHAMA et al., 2001.), emitem comprimentos de onda ainda mais curtos. Assim, uma nova classe de compostos começou a ser estudada: os semicondutores magnéticos diluídos, DMS (*Diluted Magnetic Semiconductor*), que são caracterizados pelo uso de dopagens de um semicondutor com íons magnéticos, aumentando o momento magnético da liga.

A influência da temperatura na condução de corrente elétrica dá-se na quebra de algumas ligações covalentes pela energia térmica, ou seja, ocorre a transferência de elétrons da banda de valência para a banda de condução. Sob atuação do campo elétrico, esses elétrons livres movem-se e estabelecem uma corrente. Cada vez que um elétron é transferido para a banda de condução, cria-se uma lacuna na banda de valência. Quanto mais alta a temperatura, maior o número de elétrons de valência transferidos para a banda de condução e, conseqüentemente, maior a corrente elétrica. Portanto, o aumento da temperatura favorece a condução da corrente elétrica nos semicondutores (MALVINO, 1997).

2.3 Nitreto de gálio.

O nitreto de gálio (GaN) é um semicondutor, e pode ser encontrado em duas estruturas de retículo cristalino: a cúbica, chamada de *Zinc Blende*, com base de dois átomos; e a hexagonal, chamada *Wurtzita*, com base de quatro átomos. É formado por ligações covalente com diferentes comprimentos de ligação, dependendo da estrutura – aproximadamente, 1,8 a 2,1 Å para a *Wurtzita*, e 1,9 Å para a *Zinc Blende*. Esse composto não é encontrado na natureza e, por isso, é sintetizado em laboratório. Apresenta várias fases cristalinas, dependendo da forma como são sintetizados.

Atualmente, o nitreto de gálio tornou-se uma estrutura muito estudada, tendo em vista a sua utilização na fabricação de dispositivos eletroeletrônicos. Muitos trabalhos vêm sendo desenvolvidos para estudar sua estrutura e suas especificidades, como, por exemplo, Gomes (2011), Leite (2011) e Silva (2010). Nas

Figuras 2 e 3 apresentamos as duas estruturas do GaN nas formas *Wurtzita* e *Zinc Blende*, respectivamente.

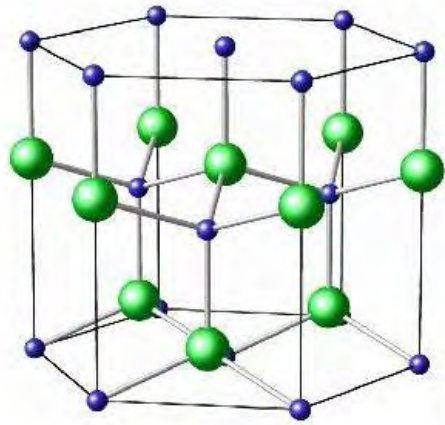


Figura 2 – GaN, *Wurtzita*

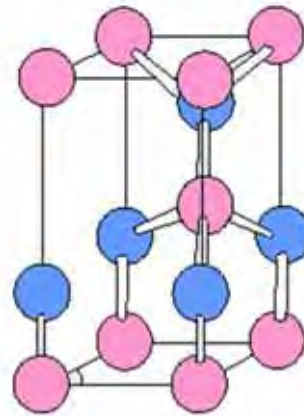


Figura 3 – GaN, *Zinc Blende*

2.4 Zona de Brillouin.

A zona de Brillouin é uma célula de Wigner-Seitz na rede recíproca. A zona de Brillouin fornece uma interpretação geométrica dos pontos que podem ser obtidos a partir da origem cruzando exatamente $M - \Gamma$ nos planos de Bragg distintos (ASHCROFT; MERMIN, 1976; KITTEL, 2005).

No caso tridimensional, a primeira zona de Brillouin é o menor volume inteiramente contido no interior dos planos bissetores perpendiculares aos vetores da rede recíproca, desenhados a partir da origem (Figura 4).

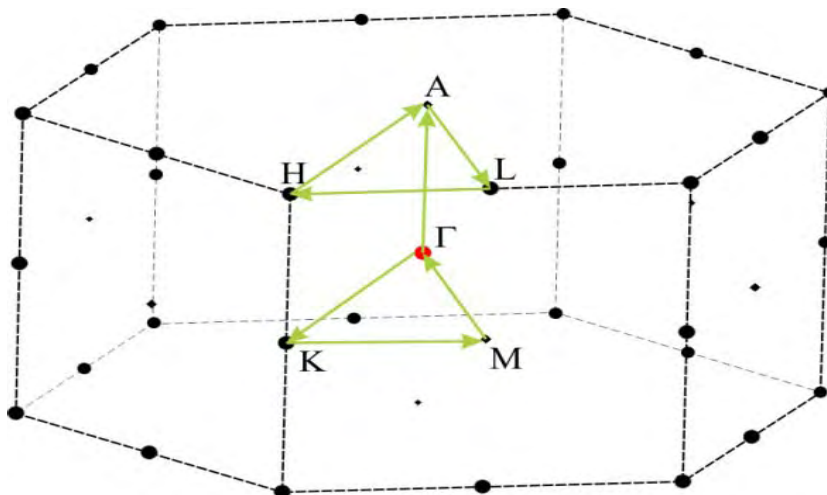


Figura 4 – Zona de Brillouin para o GaN

2.5 Vacâncias.

A intensificação das pesquisas na busca de novos compostos capazes de serem utilizados na indústria eletrônica como na spintrônica, fez com que defeitos na estrutura cristalina destes compostos passassem a serem considerados como inibidores ou facilitadores da condutividade elétrica, de forma a produzir variações no gap de energia do sistema em estudo e afetar diretamente suas estruturas, como serão discutidos nesse trabalho.

O estudo do GaN contendo vacâncias de Gálio e de Nitrogênio, em mais de uma posição ou variando o seu número, usando simulação computacional, levou ao entendimento deste composto e seus defeitos para a previsão de novas propriedades.

A vacância de um átomo numa estrutura com ligações covalentes faz com que os elétrons fiquem mais livres. Estes elétrons, especialmente dos átomos vizinhos à vacância, tem liberdade de migrarem no sentido desta vacância, a fim de preenchê-la, criando, em sua posição de origem, outra vacância.

A vacância caminha no sentido oposto ao movimento dos elétrons que buscam preenchê-lo, ou seja, enquanto os elétrons estão livres dentro da estrutura, a vacância só caminha pelas ligações covalentes (MELLO; BIASI, 1975).

No caso da estrutura do GaN, a presença de vacâncias pode intensificar a luminescência do material. Na vacância de átomos de Ga, por exemplo, pode ser observado o fenômeno de luminescência de cor amarela (RESHCHIKOV; MORKOÇ, 2005).

Neste trabalho, a quantidade de vacâncias simulada foi potencialmente maior se comparadas às verificadas experimentalmente. A proporção de vacâncias adotada foi 1:32 átomos, 2:32 átomos e 3:32 átomos.

2.6 Simulação Computacional.

A simulação computacional é uma ferramenta que requer estudos aprofundados em programação, conhecimentos de comandos de programação e o detalhamento e entendimento dos resultados obtidos. A correlação entre a teoria e a realização de experimentos no meio científico, evidencia a impossível dissociação entre o que pode ser simulado – poupando tempo e custo de material – e o que pode ser provado em testes experimentais.

No caso do estudo de novos materiais, a simulação é uma ferramenta indispensável. Pode-se obter, por exemplo, o gap de energia de um semicondutor; determinar realmente se é um bom projeto trabalhar com um determinado composto; determinar as bandas de condução de um composto, estudar as variações de posições em estruturas; defeitos de um já existente para comprovar uma melhor eficiência, ou ainda, uma nova propriedade para um determinado material.

Neste trabalho foi utilizado a Teoria do Funcional da Densidade (DFT – *Density Functional Theory*), implementada no programa CRYSTAL09. Esse programa é uma versão do CRYSTAL06, com variadas alterações como, por exemplo, o uso de funcionais para sólidos, usando a metodologia GRIMME, a pesquisa de estados de transição etc. Na Figura 5 apresentamos a correlação entre os resultados experimentais, a teoria e as previsões da simulação computacional. Podemos verificar que o que buscamos, sempre, é a comparação entre os resultados experimentais e as teorias ou entre as teorias e os resultados das simulações computacionais.



Figura 5 – Correlação entre experimento, teoria e simulação computacional¹

2 Objetivo

¹ Adaptado de: ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. Computer simulation of liquids. Oxford University Press, 1991.

Este trabalho apresenta como principais objetivos:

- Estudar as estruturas de GaN, otimizadas e não otimizadas, analisando seus valores de gap de energia e as contribuições dos orbitais atômicos nestes valores;

- Estudar as características das estruturas de GaN, otimizadas e não otimizadas, comparando as distâncias das ligações, ângulos e diedros;

- Estudar as estruturas que apresentam vacâncias de átomos de Gálio e Nitrogênio na supercélula de 32 átomos, a estrutura de bandas, os gaps de energia e densidade de estados (DOS) com os parâmetros da otimização, possibilitando definir o estado de condução a partir do valor desses gap de energia;

- Estudar o gap de energia do GaN com a variação indireta da temperatura, utilizando os valores para os parâmetros *a* e *c* no intervalo de 15°K a 298,1°K.

Nesse trabalho, foram realizados cálculos *ab initio* usando o programa Crystal09 e, para a criação e visualização das imagens, o programa XCrysden, com o uso do funcional B3LYP nos inputs.

3 Metodologia.

Descreveremos aqui, sucintamente, a teoria que embasa os programas e modelos computacionais usados na elaboração deste trabalho para que seja possível compreender a sua utilidade nos estudos realizados e resultados obtidos.

No século XIX, muitos fenômenos físicos não puderam mais ser explicados pela física clássica ou newtoniana – como a luz, o calor, e as estruturas dos átomos – necessitando de novas teorias para explicá-las. A partir da busca por explicações, nasceu a Mecânica Quântica, que trouxe novas teorias para embasar esses novos conhecimentos, como, por exemplo, a energia de um elétron em um átomo ou a descoberta de ondas eletromagnéticas que são explicadas pelos quanta de energia. Nesse sentido, a evolução cedeu espaço a sistemas computacionais capazes de reproduzir esses fenômenos, com explicações convincentes, e possíveis de ser reproduzidas em laboratório, juntamente com *softwares* apropriados para obter essas explicações. Pode-se, então, determinar e utilizar técnicas para simular átomos, moléculas e sólidos para diversas investigações (BUZOLIN, 2010).

Nestes sistemas computacionais, quanto mais átomos e elétrons possui a estrutura estudada, mais aproximações são necessárias para estudá-los e maior a incerteza nos resultados que encontramos. Dessa forma, a simulação computacional requer um grande esforço para realizar os cálculos em um tempo viável e para obter maior confiabilidade na modelagem de estado sólido, além da escolha do conjunto de bases (CEPERLEY, 1999; MORGON; CUSTODIO, 1995; GILLAN, 1997).

Além das bases atômicas, deve-se considerar o problema da correlação eletrônica, que se refere à interação entre elétrons em um sistema quântico. Por isso,

é necessário o uso dos diversos funcionais propostos para as aproximações de correlação e troca.

A química computacional e a química quântica surgiram na mesma época. Em 1926, Schrödinger introduziu uma equação (1), conhecida como equação de Schrödinger, que é uma função de onda estática e atemporal.

Porém, esta equação não descreve efeitos magnéticos ou de interação entre as partículas (TRSIC; PINTO, 2001):

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} + V\Psi(x,t) \quad (1)$$

Neste mesmo período, em 1927, Walter Heitler e Fritz London realizaram os primeiros cálculos teóricos, baseados na equação de Schrödinger e em alguns outros princípios que serviram de base para o desenvolvimento da química computacional. Surgem conceitos como: a dualidade da matéria ora sendo onda ora sendo partícula; o Princípio da Incerteza de Heisenberg, de que quanto mais sabemos a posição deste elétron mais longe de sabermos sua velocidade; o Princípio da Exclusão de Pauli, de que cada átomo possui sua própria configuração eletrônica, ou seja, não há átomos com todos os números quânticos iguais.

A partir de 1950, o avanço computacional possibilitou que novas teorias e novas variáveis fossem introduzidas nestes cálculos como:

- *ab initio*, criado por Hartree e Fock que resolvem todas as integrais sem introduzir nenhuma consideração inicial;

- DFT (*Density Functional Theory* – Teoria do Funcional de Densidade) (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAW, 1965). Esta teoria foi introduzida por Hohenberg e Kohn, onde se utiliza a densidade eletrônica como fator fundamental.

Atualmente, esta teoria é a mais utilizada juntamente com seus funcionais de densidade e seus funcionais híbridos (que aplicam uma mistura de funcionais HF e DFT), sendo que, dentre os funcionais mais utilizados, encontra-se o B3LYP (BECKE, 1988), pela aproximação de seus resultados teóricos em relação aos experimentais. O ponto de partida para o seu desenvolvimento foi o método de Thomas-Fermi, da década de 20. O método foi um dos primeiros propostos para resolver os problemas de muitos elétrons. Sua importância para a formulação da DFT se deve ao fato de que foi neste método que, pela primeira vez, a energia do sistema foi escrita em termos da densidade eletrônica.

A DFT surgiu como alternativa aos tradicionais métodos *ab initio* e semi-empíricos no estudo de propriedades do estado fundamental de sistemas moleculares. A grande vantagem desta metodologia sobre os métodos *ab initio* está no ganho da velocidade computacional e espaço em memória. Em contraste com os métodos semi-empíricos, o hamiltoniano da DFT é bem definido e suas características não são obscurecidas por frequentes e injustificáveis aproximações no procedimento computacional (MORGON; CUSTODIO, 1995).

3.1 Programa Crystal.

O programa CRYSTAL permite a realização de cálculos *ab initio* de sistemas periódicos com o uso da teoria Hartree-Fock (DARDEN; BARTOLOTTI et al., 1996; CAI; YIN et al., 2004) e Teoria do Funcional da Densidade. Possibilita o estudo de sistemas periódicos e pode ser utilizado em ambiente Linux. Pode ser aplicado a moléculas, clusters, polímeros, superfícies e cristais. Realiza o cálculo de

propriedades de interesse baseado na aproximação LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*), onde cada orbital se expressa como uma combinação linear de funções de Bloch. Estas funções são definidas por funções locais de orbitais atômicos, por combinações lineares das funções do tipo Gaussiana normalizadas, com seus respectivos expoentes e coeficientes.

Permite também calcular as energias do sólido (*bulk*) e de superfícies (*slab*). Possibilita a análise da estrutura de bandas, densidade de estados e a densidade eletrônica. A sua estrutura é similar a dos programas moleculares, mas considera a periodicidade dos sistemas cristalinos.

Nesta pesquisa, o Crystal09 foi utilizado para gerar os arquivos com todas as informações de densidades de estados e dos parâmetros de direção desta estrutura. A partir do input (apresentado abaixo), iniciamos o cálculo do mesmo no Crystal09 utilizando as facilidades computacionais do GridUnesp.

Input para a otimização da estrutura do GaN:

```
01      GaN 32 puro
02      CRYSTAL
03      0 0 0
04      186
05      3.2039  5.2041
06      2
07      31 .6666666667 .3333333333 .0
08      7 .6666666667 .3333333333 .398
09      SUPERCELL
10      2.0 0.0 0.0
11      0.0 2.0 0.0
```

12	0.0	0.0	2.0
13	OPTGEOM		
14	FULLOPTG		
15	ENDOPT		
16	ENDG		
17	31 8		
18	0 0 8	2.0	1.0
19	444668.	0.00023	
20	64576.8	0.0019	
21	13935.2	0.0108	
22	3651.66	0.049	
23	1099.41	0.1672	
24	381.106	0.3643	
25	149.482	0.4028	
26	62.817	0.1477	
27	0 1 6	8.0	1.0
28	1155.65	-0.0006	0.0088
29	278.06	-0.07	0.063
30	93.1902	-0.14	0.2196
31	37.0948	0.2685	0.4083
32	15.4816	0.6184	0.4154
33	5.1517	0.3248	0.3536
34	0 1 4	8.0	1.0
35	70.6212	0.0067	-0.0085
36	27.1784	-0.0863	-0.035

37	11.4394	-0.3455	0.0849
38	4.6239	0.4086	0.5583
39	0	1	1 3.0 1.0
40	1.8289	1.0	1.0
41	0	1	1 0.0 1.0
42	0.66317	1.0	1.0
43	0	1	1 0.0 1.0
44	0.17511	1.0	1.0
45	0	3	4 10.0 1.0
46	67.4273	0.0259	
47	18.8367	0.1495	
48	6.3055	0.3805	
49	2.1298	0.4768	
50	0	3	1 0. 1.0
51	0.6694	1.0	
52	7	4	
53	0	0	6 2.0 1.0
54	4150.0	0.001845	
55	620.1	0.01416	
56	141.7	0.06863	
57	40.34	0.2286	
58	13.03	0.4662	
59	4.47	0.3657	
60	0	1	2 5.0 1.0
61	5.425	-0.4133	0.238

62 1.149 1.224 0.859
63 0 1 1 0.0 1.0
64 0.2832 1.0 1.0
65 0 3 1 0.0 1.0
66 0.75 1.0 1.0
67 99 0
68 ENDBS
69 DFT
70 B3LYP
71 XLGRID
72 END
73 SCFDIR
74 TOLINTEG
75 8 8 8 8 14
76 GRIMME
77 1.05
78 20.
79 25.
80 2
81 31 16.99 1.650
82 7 1.23 1.397
83 SHRINK
84 4
85 LEVSHIFT
86 15 1

```
87     MAXCYCLE
88     200
89     FMIXING
90     40
91     END
```

Na linha 05, estão os parâmetros usados para a simulação da estrutura do GaN (GOMES, 2011). As linhas 10, 11 e 12, apresentam a matriz geradora da supercélula de 32 átomos. Nas linhas 13, 14 e 15, estão as *keywords* utilizadas para a otimização da estrutura. As bases atômicas para o átomo de gálio estão descritas entre as linhas 17 e 51 e, as bases para o átomo de nitrogênio, estão descritas entre as linhas 52 e 66. Na linha 69, está a afirmação do uso da DFT. Nas demais, estão as palavras-chaves de orientação para o programa em relação aos ciclos rodados e a finalização indicada por END.

Para a obtenção da estrutura otimizada, foram modificadas as linhas com os novos parâmetros, de a e c , sendo $a = 3,1999$ e $c = 5,2043$, mantendo-se o parâmetro $u = 0,398$ constante para as duas estruturas. O valor de u utilizado foi obtido experimentalmente (LEITE, 2011; GOMES, 2011), e relaciona-se com os parâmetros c/a por meio da equação:

$$u = \frac{1}{3} \frac{a^2}{c^2} + \frac{1}{4} \quad (2)$$

Acrescentamos uma linha entre as 12 e 13 para a colocação da palavra KEEPSYMM que, segundo o tutorial do Crystal09², mantém a simetria da estrutura, especialmente no caso das vacâncias.

Para as vacâncias, além do acréscimo da palavra KEEPSYMM, manteve-se os parâmetros da otimização e acrescentamos, abaixo da linha 67, a palavra GHOST³, indicando a retirada de átomos, e, abaixo dela, descrevemos o número de vacâncias que desejamos simular e o número do elemento que será retirado, número este gerado no arquivo *out* de saída do programa, em que numera, para todas as simulações feitas, de 1 a 16, os átomos de Gálio e, de 7 a 32, os átomos de Nitrogênio.

Desta forma, elaboramos e obtivemos todos os inputs e os arquivos de saída, que foram simulados pelo programa para a obtenção das estruturas.

O programa Crystal09 trabalha com simulações desconsiderando as variações térmicas, ou seja, não possibilita a inserção dessa variável nas estruturas simuladas. Dessa forma, a fim de estudar sobre as consequências da variância térmica nos valores de Gap e, conseqüentemente, na condução de corrente do material, utilizamos os resultados de Reeber e Wang (2000) sobre os parâmetros estruturais e a expansão térmica do GaN. Por meio da utilização da técnica de difratometria de nêutrons, os autores determinaram os valores dos parâmetros *a* e *c* em função da variação da temperatura (Tabela 1). Por meio desses valores, pode-se obter o gap de energia das estruturas e simular a interferência indireta da variação térmica no material.

² Disponível em <http://www.crystal.unito.it/>.

³ Crystal09 2.0.1 User's Manual (2013). Disponível em <http://www.crystal.unito.it/Manuals/crystal09.pdf>

Tabela 1 – Parâmetros a e c de rede do GaN em função da temperatura

Temperatura (K)	Parâmetro a (Å)	Parâmetro c (Å)
15	3,18933	5,18556
30	3,18934	5,18554
45	3,18932	5,18563
60	3,18934	5,18559
75	3,18936	5,18562
90	3,18935	5,18555
105	3,18943	5,18564
120	3,18946	5,18583
135	3,18951	5,18583
150	3,18959	5,18597
175	3,18974	5,18620
200	3,18990	5,18639
225	3,19012	5,18671
250	3,19035	5,18714
298,1	3,19091	5,18796

Fonte: R.R. Reeber et al.: *Lattice parameters and thermal expansion of GaN*. In: J. Mater. Res., Vol. 15, No. 1, Jan 2000, pg. 41.

O parâmetro u se manteve constante para todas as variações de a e c , sendo $u = 0,3761$, calculado por meio da equação (2).

Dessa forma, por meio dos novos parâmetros obtidos, pudemos simular no Crystal09 o Gap do GaN em função da variação dos parâmetros a e c (variação térmica), alterando tais valores no input utilizado.

3.2 Programa XCrySDen (Crystalline Structures Density).

O XCrySDen⁴ (KOKALJ, 1999) é um programa de visualização gráfica de estruturas moleculares e cristalinas. O nome do programa, *X-Window Crystalline*

⁴ Disponível em <http://www.xcrysdn.org/>

Structures and Densities, corresponde a “Estrutura Cristalina e Densidades”. O “X” refere-se à sua execução no ambiente *X-Window*.

O programa possibilita a exibição de estruturas, superfícies, isosuperfícies, mapas de densidade e contornos de distribuição eletrônica e de cargas. Possui ainda ferramenta para a análise das propriedades no espaço recíproco, tal como a seleção interativa dos pontos K na zona de Brillouin, para a confecção e análise de gráficos da estrutura de bandas e densidade de estados, bem como a visualização da superfície de Fermi.

Neste trabalho, usamos a versão 1.5.24, instalada nos computadores do Grupo de Simulação Computacional, localizado nas dependências do Departamento de Química da Unesp – Campus de Bauru/SP.

Após o cálculo ser efetuado pelo Crystal09, utilizamos, no XCrysDen, o arquivo de saída, fort.9, que gera a imagem da estrutura. Com base nessa imagem, geramos a imagem das estruturas de bandas e a densidade de estados, o que permite obter a energia das bandas para análise do gap de energia.

3.3 GridUnesp.

Para os cálculos feitos neste trabalho utilizamos a tecnologia de Grid, que é um aglomerado de cluster de computadores onde os cálculos são rodados em diversas máquinas, diminuindo o tempo e utilizando maiores variáveis no processo. É um sistema que coordena recursos computacionais geograficamente distribuídos, possuindo diferentes níveis de funcionalidade.

Resultados e Discussões.

4.1 Análise da estrutura otimizada e não otimizada.

A partir das imagens das estruturas geradas pelo XCrystal, elaboramos duas imagens, respeitando a numeração dada pelo programa, para todos os átomos da estrutura. A Figura 6 refere-se à estrutura otimizada.

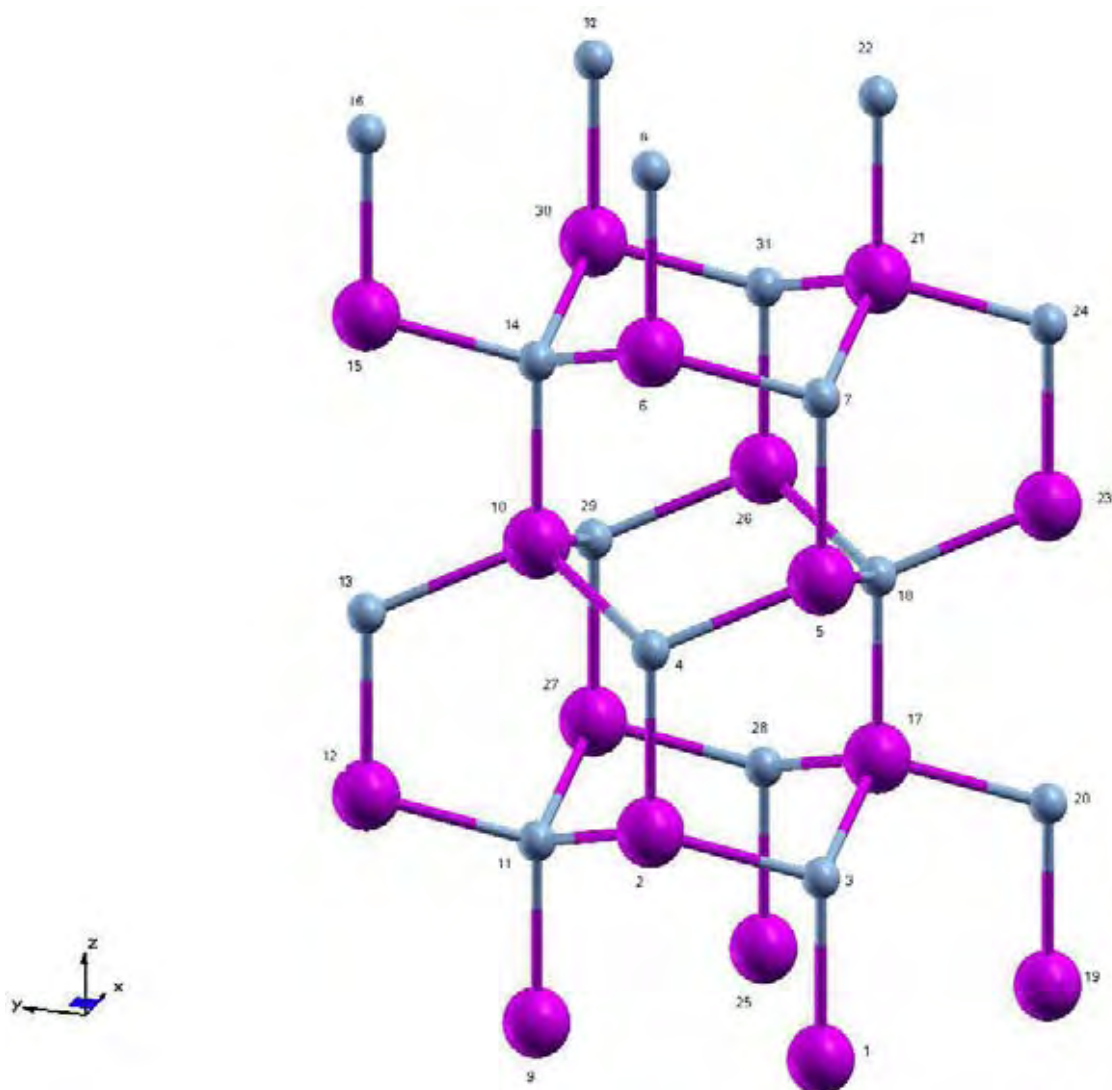


Figura 6 - Imagem da estrutura otimizada com a numeração para todos os átomos.

Na Tabela 2 sintetizamos a comparação dos resultados das estruturas em relação às distâncias de ligações, ângulos e diedros, sendo o primeiro valor o da estrutura otimizada e o segundo da estrutura não otimizada.

Tabela 2 – Distância de ligação, ângulo e diedro na estrutura otimizada / não otimizada

X	Átomo	Y	Distância (Å)	Z	Ângulo (°)	W	Diedro (°)					
			(x, y)		(x, y, z)		(x, y, z, w)					
1	Ga	3	1,9689 / 2,0712	2	108,951 / 106,012	4	180 / 180					
							11	60,646 / 64,464				
							17	108,954 / 106,012	18	180 / 180		
							20	60,640 / 64,464				
							28	60,640 / 64,464				
							2	Ga	3	1,9537 / 1,9244	17	109,988 / 112,698
20	180 / -											
28	58,720 / 51,073											
4	1,9689 / 1,9244	5	108,951 / 106,012	7	180 / -							
18	60,643 / 64,464											
10	108,953 / 112,698	13	60,641 / 64,464									
14	180 / -											
29	60,641 / 64,464											
11	1,9537 / 1,9244	9	108,949 / 106,012									
12	109,988 / 112,698	13	60,645 / 64,464									
27	109,988 / 112,698	28	58,712 / 51,073									
29	60,645 / 64,464											
3	N	17	1,9537 / 1,9244	18	108,953 / 106,012	5	0 / 0					
							23	120 / 120				
							26	120 / 120				
							20	109,985 / 112,698	19	60,640 / 64,464		
							28	109,985 / 112,698	25	60,640 / 64,464		
							27	58,720 / 51,073				

4	N	5	1,9537 / 1,9244	7	108,952 / 106,012	6	0,003 / 0
				21	120 / 120		
				18	109,987 / 112,698	17	60,642 / 64,464
				23	179,999 / 180		
				26	58,715 / 51,073		
		10	1,9538 / 1,9244	13	109,985 / 112,698	12	60,641 / 64,464
				14	108,952 / 106,012	6	0 / 0
				15	120 / 120		
				30	120 / 120		
				29	109,985 / 112,698	26	58,717 / 51,073
5	Ga	7	1,9689 / 2,0712	6	108,951 / 106,012	8	180 / 180
				14	60,646 / 64,464		
				21	108,954 / 106,012	22	180 / 180
				24	60,640 / 64,464		
				31	60,640 / 64,464		
		18	1,9537 / 1,9244	17	108,950 / 106,012	20	120 / 120
				28	120 / 120		
				23	109,987 / 112,698	24	60,643 / 64,464
				26	109,987 / 112,698	29	58,715 / 51,073
				31	60,643 / 64,464		
6	Ga	7	1,9537 / 1,9244	21	109,988 / 112,698	22	60,640 / 64,464
				24	180 / 180		
				31	58,720 / 51,073		
		8	1,9689 / 1,9244				
		14	1,9538 / 1,9244	10	108,949 / 106,012	13	120 / 120
				29	120 / 120		
				15	109,988 / 112,698	16	60,645 / 64,464
		30	109,988 / 112,698	31	58,712 / 51,073		

						32	60,645 / 64,464
7	N	21	1,9537 / 1,9244	22	108,953 / 106,012		
				24	109,985 / 112,698	23	60,640 / 64,464
				31	109,985 / 112,698	26	60,640 / 64,464
						30	58,720 / 51,073
8	N						
9	Ga	11	1,9690 / 2,0712	12	108,949 / 106,012	13	180 / -
				27	108,949 / 106,012	28	60,644 / 64,464
						29	180 / 180
10	Ga	13	1,9538 / 1,9244	12	108,953 / 106,012	11	0 / 0
		14	1,9690 / 2,0712	15	108,949 / 106,012	16	180 / 180
				30	108,949 / 106,012	31	60,644 / 64,464
						32	180 / 180
		29	1,9638 / 1,9244	26	109,986 / 112,698	18	58,716 / 51,073
						31	60,640 / 64,464
				27	108,953 / 106,012	11	0 / 0
11	N	12	1,9538 / 1,9244	13	108,948 / 106,012		
		27	1,9538 / 1,9244	28	109,985 / 112,698	17	58,716 / 51,073
						25	60,646 / 64,464
				29	108,948 / 106,012	26	120 / 120
12	Ga	13	1,9689 / 2,0712				
13	N						
14	N	15	1,9538 / 1,9244	16	108,948 / 106,012		
		30	1,9538 / 1,9244	31	109,985 / 112,698	21	58,716 / 51,073
						26	60,646 / 64,464
				32	108,948 / 106,012		
15	Ga	16	1,9689 / 2,0712				
16	N						
17	Ga	18	1,9689 / 2,0712	23	108,950 / 106,012	24	180 / -

				26	108,950 / 106,012	29	60,642 / 64,464
						31	180 / -
		20	1,9537 / 1,9244	19	108,954 / 106,012		
		28	1,9537 / 1,9244	25	108,954 / 106,012		
				27	109,988 / 112,698	29	60,638 / 64,464
18	N	23	1,9537 / 1,9244	24	108,949 / 106,012	21	0 / 0
		26	1,9537 / 1,9244	29	109,987 / 112,698	27	60,643 / 64,464
				31	108,949 / 106,012	21	0 / 0
						30	120,003 / 120
19	Ga	20	1,9689 / 2,0712				
20	N						
21	Ga	22	1,9689 / 2,0712				
		24	1,9537 / 1,9244	23	108,954 / 106,012		
		31	1,9537 / 1,9244	26	108,954 / 106,012	29	120 / 120
				30	109,988 / 112,698	32	60,638 / 64,464
22	N						
23	Ga	24	1,9689 / 2,0712				
24	N						
25	Ga	28	1,9689 / 2,0712	27	108,951 / 106,012	29	180 / 180
26	N	29	1,9537 / 1,9244	27	108,951 / 106,012	28	0,003 / 0
		31	1,9689 / 2,0712	30	108,951 / 106,012	32	180 / 180
27	Ga	28	1,9537 / 1,9244				
		29	1,9689 / 2,0712				
28	N						
29	N						
30	Ga	31	1,9537 / 1,9244				
		32	1,9689 / 2,0712				
31	N						
32	N						

A otimização de uma estrutura tem como objetivo encontrar os parâmetros geométricos, como ângulos e distâncias de ligação, que estejam próximos dos valores determinados experimentalmente e, ainda, obter uma estrutura de menor energia na superfície de energia potencial.

Para otimizar a estrutura de GaN de supercélula com 32 átomos, usamos no arquivo de partida as palavras OPTGEOM, FULLOPTGEM e a palavra KEEPSYMM, a fim de manter a simetria da molécula durante a obtenção dos novos parâmetros de a e c (Figura 7) para uma estrutura tetraédrica, como é caracterizada a estrutura do GaN.

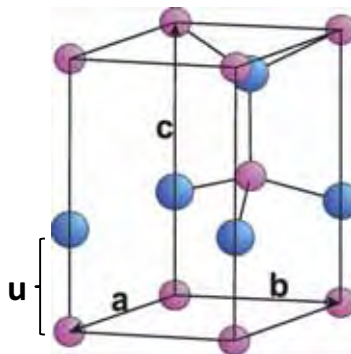


Figura 7 – Estrutura tetraédrica do GaN.

A célula unitária da wurtzita possui dois parâmetros de rede externos: o plano basal “ a ” e o plano uniaxial “ c ” e um parâmetro interno “ u ”, que descreve as posições do cátion e do ânion em relação ao eixo z (Figura 7).

No programa Crystal podemos otimizar essas estruturas, uma vez que são utilizados gradientes de energia em vários ciclos. Com a otimização, passamos a ter novos parâmetros e, a partir deles, podemos otimizar as estruturas de GaN com defeitos para simular as vacâncias. Utilizamos os parâmetros $a = 3,2039$, e $c = 5,2041$ e $u = 0,398$ para a estrutura do GaN.

Após a otimização da estrutura do GaN de supercélula com 32 átomos, obtivemos os parâmetros $a = 3,1999$, $c = 5,2041$ e $u = 0,398$.

Na análise dos valores de comprimento de ligação entre os átomos de Ga e de N, podemos perceber que, na estrutura não otimizada, dois valores de comprimento de ligação são obtidos: $2,072 \text{ \AA}$ para os que estão na superfície e, para os valores de ligação entre Ga e N no *bulk*, $1,9244 \text{ \AA}$.

Na estrutura otimizada, vemos que já é considerada, para esses valores de comprimento de ligação, a relação com a densidade eletrônica, os raios e a posição do átomo na estrutura. Para as ligações de Ga e N na superfície, o valor do comprimento da ligação alterou-se para valores de $1,9689$ e $1,9690 \text{ \AA}$. E, para as ligações que ocorrem no *bulk*, houve uma variação na distância entre as ligações de Ga e N, nos valores de $1,9537$ e $1,9538 \text{ \AA}$.

Nas medidas dos ângulos da estrutura não otimizada, apenas dois valores foram obtidos: na superfície, $106,012^\circ$ e, para o *bulk*, o valor foi de $112,698^\circ$, desconsiderando as densidades eletrônicas e os raios atômicos. Na estrutura otimizada, as medidas de ângulos foram maiores, variando entre $108,948^\circ$, $108,949^\circ$ e $108,951^\circ$, e, entre os mesmos planos, os valores foram entre $109,985^\circ$, $109,987^\circ$ e $109,988^\circ$.

Na análise dos diedros obtidos, ou seja, as conformações e torções que a estrutura sofre para manter as ligações entre os átomos, na estrutura não otimizada, obtivemos quatro valores diferentes: o diedro medido entre dois planos foi de 180° ; quando localizado no mesmo eixo, porém em planos horizontais diferentes, a medida do diedro foi $64,464^\circ$; no mesmo plano e no mesmo eixo, o diedro apresenta medida de $51,073^\circ$; e, entre dois planos horizontais, a medida foi de 120° .

No caso da estrutura otimizada, houve uma variação destas medidas para os diedros: quando localizado entre dois planos, manteve-se 180°; mas, no mesmo eixo e em planos horizontais diferentes, os valores variaram entre 60,640°, 60,643° e 60,646°; no mesmo plano e eixo, as medidas variaram de 58,716° e 58,720°; e, entre dois planos horizontais, a medida foi de 120°.

Ao analisar todos os valores e suas variações, podemos concluir que a estrutura otimizada considera as interações entre as densidades eletrônicas, a possibilidade de torções e conformações, os raios atômicos e distância e a formação de ligações químicas, dependendo da sua natureza, aproximando-se da estrutura experimental.

Também podemos analisar a energia total das duas estruturas. Para a estrutura não otimizada obtemos uma energia de $E = - 3,1671565799301 \times 10^4$ eV. Para a estrutura otimizada obtemos uma energia de $E = - 3,1671732790102 \times 10^4$ eV. Podemos perceber que a energia total do sistema diminuiu, talvez não tão significativamente, obtendo-se, portanto, um sistema com energia total menor. O gap obtido na estrutura otimizada foi de 3,76 eV, um valor 0,36 eV maior que o experimental, de 3,4 eV (GOMES, 2011), não representando uma diferença tão significativa. O gap obtido é direto entre os pontos gama-gama (Figura 8). O total de bandas apresentado foi de 720, obtendo este gap entre as bandas 304 (banda de valência) e 305 (banda de condução). Para melhor visualização da região onde ocorreu o gap nas estruturas de bandas, reduziu-se o número de bandas intermediárias na geração da imagem.

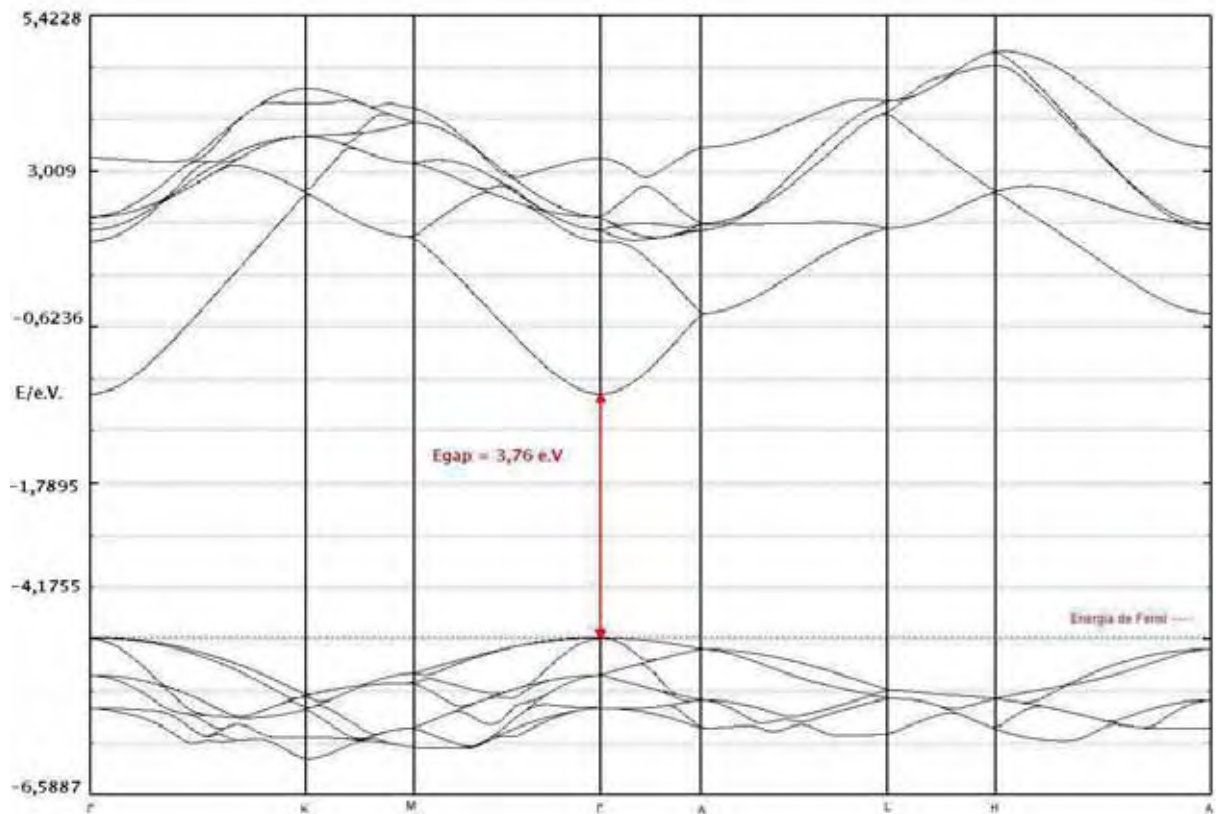


Figura 8 – Estrutura de bandas do GaN otimizado.

Com base na análise da densidade de estados (DOS), a contribuição dos átomos de gálio dá-se mais na banda de condução. Os átomos de nitrogênio apresentam maior contribuição na banda de valência (Figura 9).

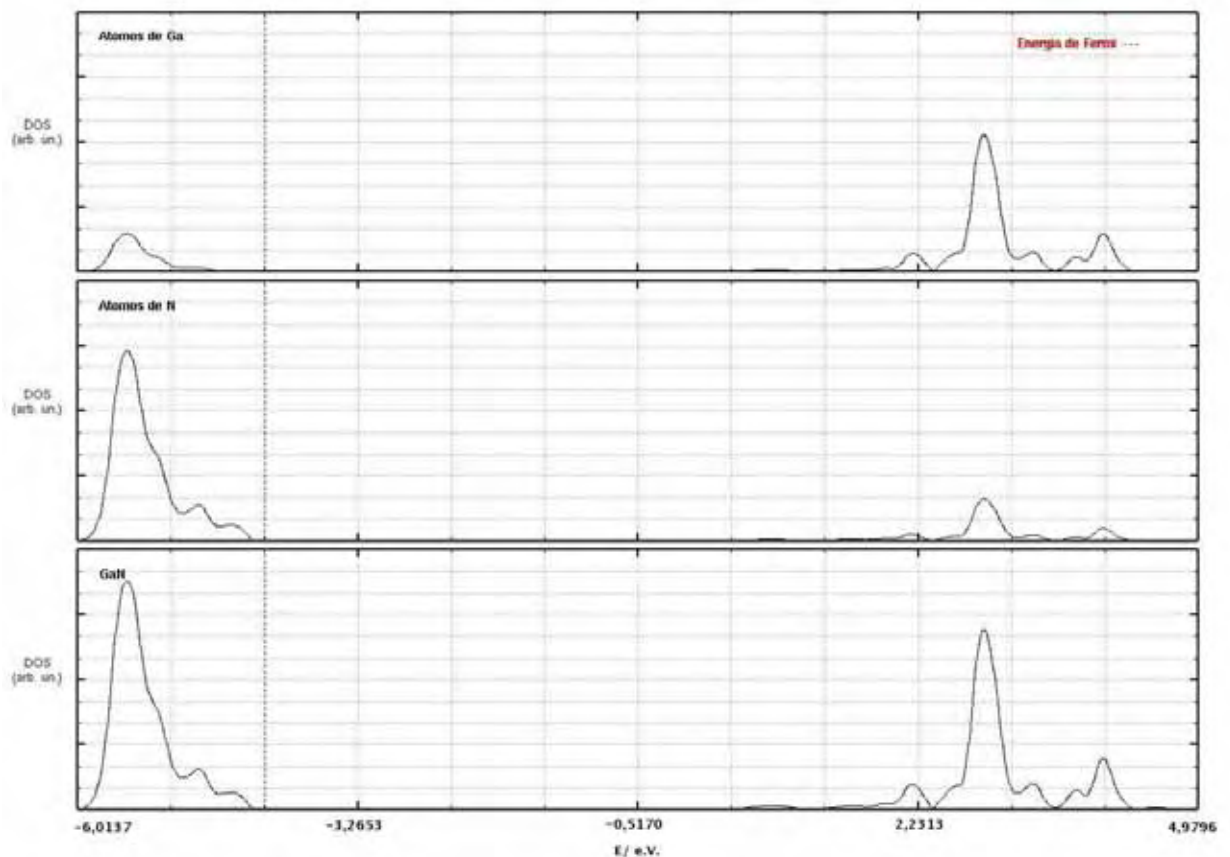


Figura 9 – DOS GaN otimizado.

4.2 Estudo do gap considerando a variação dos parâmetros a e c .

Realizamos as simulações da estrutura do GaN modificando os parâmetros a e c no input, considerando a variância dos valores com base na modificação da temperatura (REEBER; WANG, 2000). Os resultados obtidos a partir dessa simulação estão apresentados abaixo:

Tabela 3 – Valores de temperatura, energia total e gap da estrutura do GaN com os parâmetros a e c modificados

Temperatura (°K)	Parâmetro a (Å)	Parâmetro c (Å)	Energia total (eV)	Gap (eV)
15	3,18933	5,18556	$-3,1671739275989 \times 10^4$	3,8426800174
30	3,18934	5,18554	$-3,1671739276010 \times 10^4$	3,8472970137
45	3,18932	5,18563	$-3,1671739278204 \times 10^4$	3,8425571824
60	3,18934	5,18559	$-3,1671739277821 \times 10^4$	3,8425610247

75	3,18936	5,18562	-3,1671739281063x10 ⁴	3,8424154655
90	3,18935	5,18555	-3,1671739277053x10 ⁴	3,8426034934
105	3,18943	5,18564	-3,1671739287095x10 ⁴	3,8420948199
120	3,18946	5,18583	-3,1671739295994x10 ⁴	3,8415703746
135	3,18951	5,18583	-3,1671739299458x10 ⁴	3,8413693096
150	3,18959	5,18597	-3,1671739310196x10 ⁴	3,8407552299
175	3,18974	5,18620	-3,1671739331787x10 ⁴	3,8395010837
200	3,18990	5,18639	-3,1671739348007x10 ⁴	3,8384615810
225	3,19012	5,18671	-3,1671739363721x10 ⁴	3,8368950479
250	3,19035	5,18714	-3,1671739369282x10 ⁴	3,83348718531
298,1	3,19091	5,18796	-3,1671739329362x10 ⁴	3,8211378514

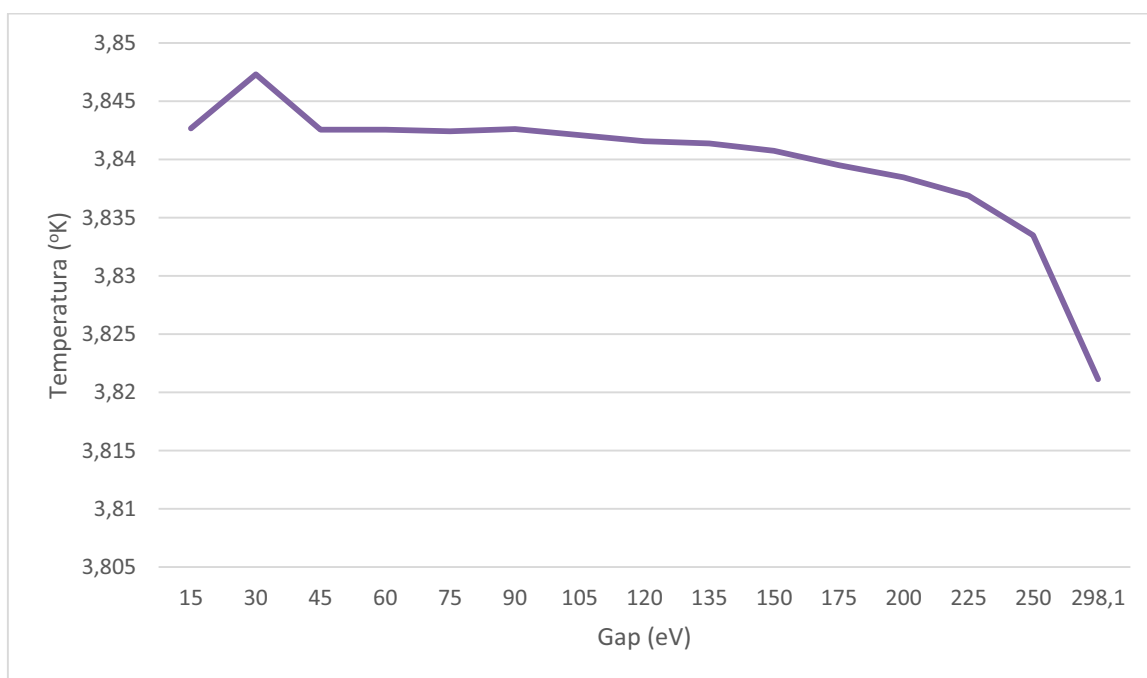


Figura 10 – Valores de temperatura, energia total e gap da estrutura do GaN com os parâmetros *a* e *c* modificados

Podemos observar, a partir da Tabela 3 e da Figura 10, em relação à energia total do sistema, que a variação dos valores *a* e *c* com relação indireta à temperatura interferiu pouco na energia total do sistema e de forma não linear. A energia decresce nos intervalos de 15 a 45°K, 60 a 75°K e de 105 a 250°K. Nos demais intervalos, a variação da energia foi crescente.

Para essas simulações, observamos que houve uma alternância não constante no crescimento do valor do gap, de 15 a 90°K. A partir de 90°K, o valor do gap decresceu.

A pequena variação no valor das energias do sistema gera estruturas de bandas muito semelhantes. Todas as estruturas de bandas obtidas apresentaram um gap direto Γ - Γ , acima do nível de Fermi e entre as bandas 304 e 305 (Figura 11). Nesse caso, não houve alteração do nível de Fermi.

Apresentamos a estrutura de bandas do GaN com uma variação de 15°K (Figura 11). As estruturas de bandas correspondentes às demais variações térmicas são apresentadas em anexo, tendo em vista a semelhança apresentada. Da mesma forma, apresentamos a densidade de estados (DOS) para a mesma variação de temperatura; as demais se encontram em anexo.

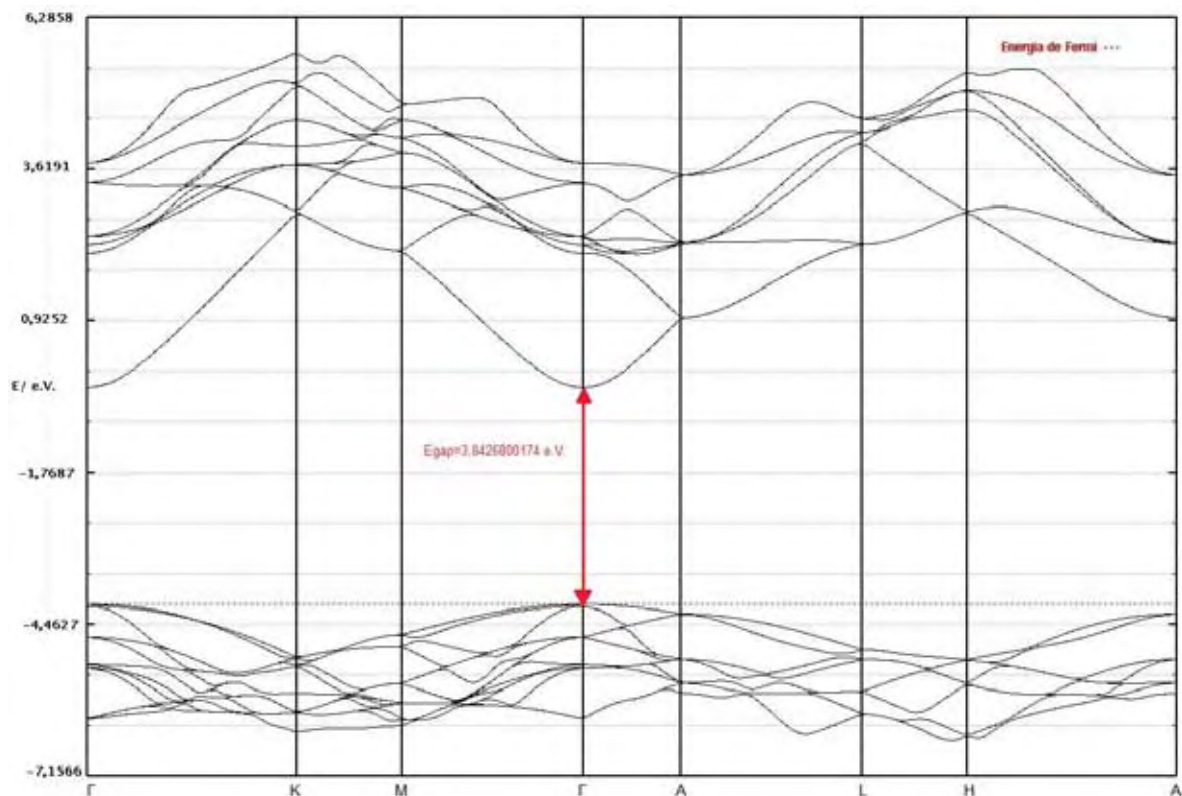


Figura 11 – Estrutura de bandas do GaN a 15°K.

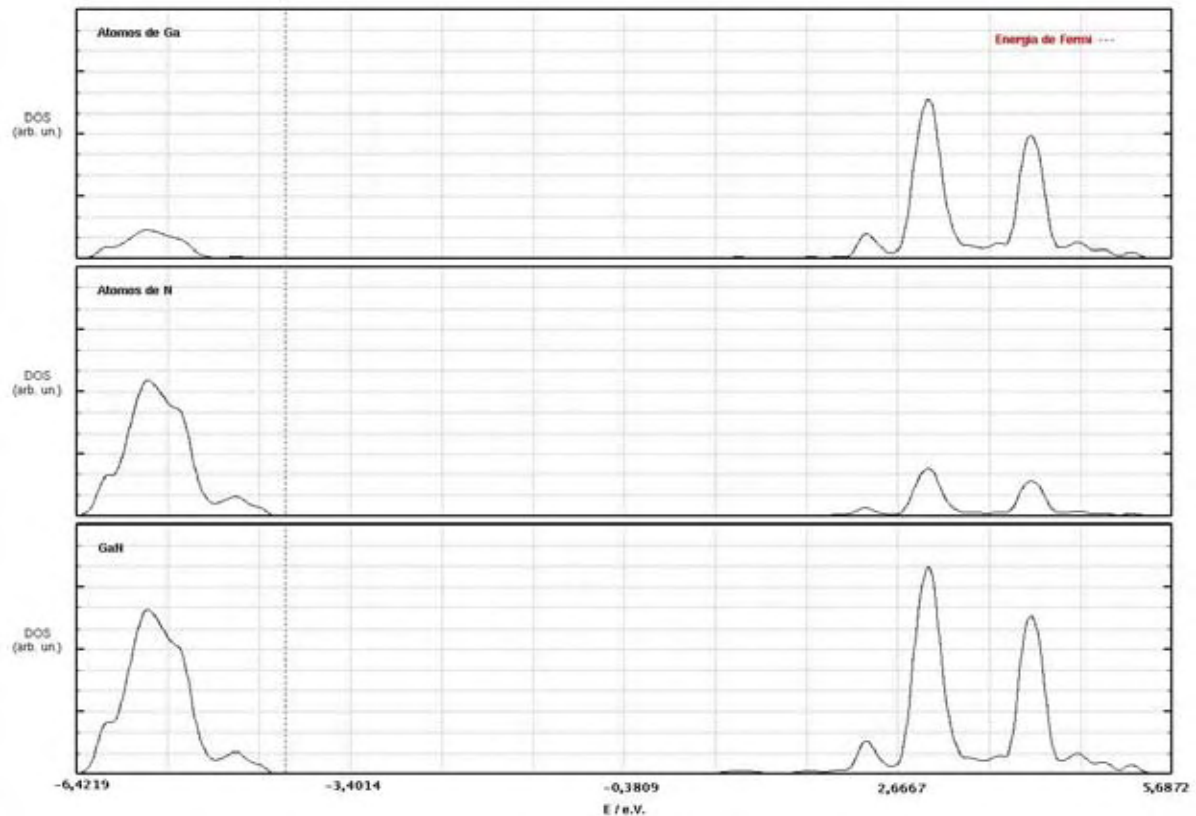


Figura 12 – DOS do GaN a 150K.

Assim como nos outros gráficos já apresentados, para a DOS, o átomo de gálio contribui mais fortemente na banda de condução e o átomo de nitrogênio contribui mais fortemente na banda de valência.

4.3 Estudo da estrutura com vacâncias.

Foram realizados vários estudos buscando entender a contribuição das vacâncias nas propriedades eletrônicas e conformacionais do GaN. Geramos as estruturas com vacâncias de um átomo de gálio, um átomo de nitrogênio, dois átomos de gálio, dois átomos de nitrogênio, três átomos de gálio, três átomos de nitrogênio e uma estrutura com duas vacâncias, uma de gálio e outra de nitrogênio, concomitantemente. Nesse caso, o número de vacâncias ultrapassa, e muito, as

quantidades de vacâncias obtidas nos experimentos. Na Figura 13 apresentamos duas estruturas com vacâncias de átomos de Ga e N, respectivamente. As vacâncias são simbolizadas por um ponto na estrutura. A posição do átomo retirado não influencia nos valores de gap, uma vez que, como trata-se de um modelo simétrico, os valores a situação permaneceria os mesmos para qualquer átomo retirado.

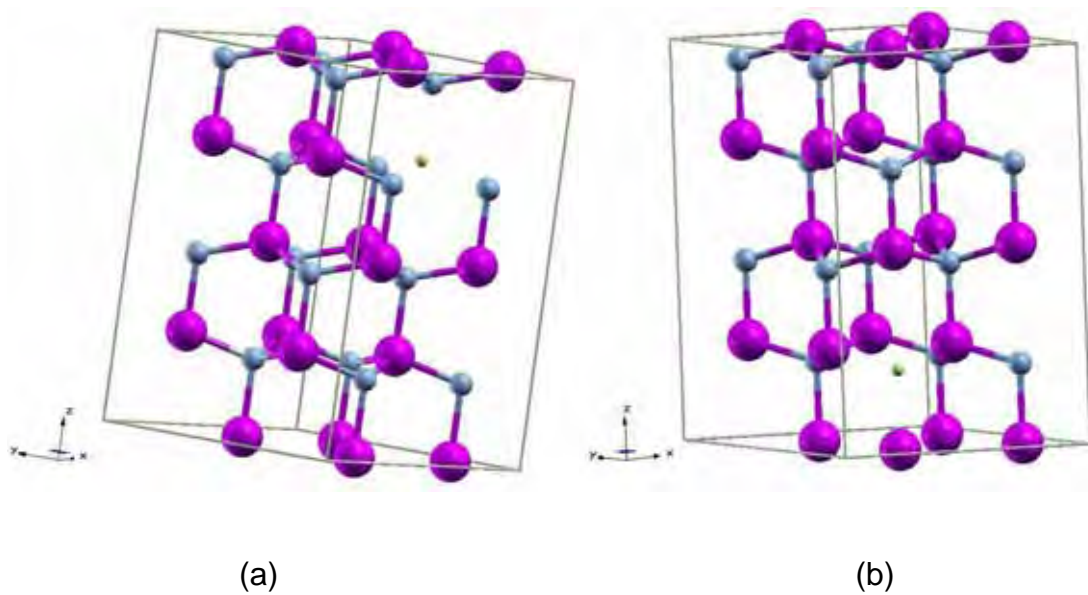


Figura 13 – a) Imagem vacância um átomo gálio; b) Imagem vacância um átomo de nitrogênio.

Na Figura 14 apresentamos duas estruturas com vacâncias de dois átomos de Ga e de N. As duas vacâncias são representadas por pontos na estrutura.

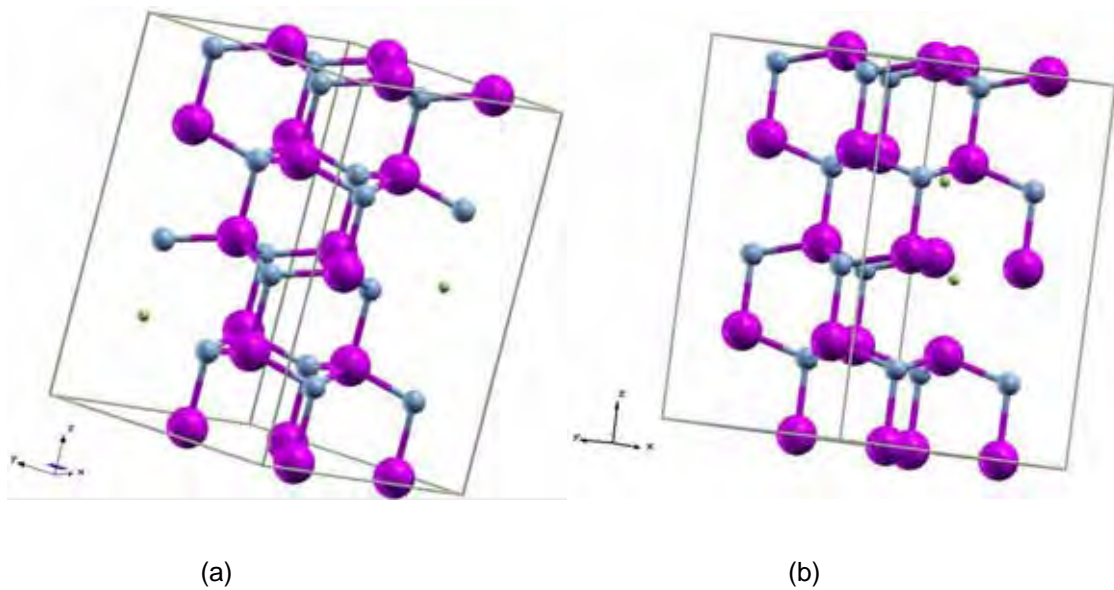


Figura 14 – a) Imagem da vacância de dois átomos de gálio; b) Imagem da vacância de dois átomos de nitrogênio.

Na Figura 15 são apresentadas duas estruturas, (a) e (b), com 3 vacâncias para os átomos de Ga e de N, respectivamente. As vacâncias estão representadas por pontos nas estruturas.

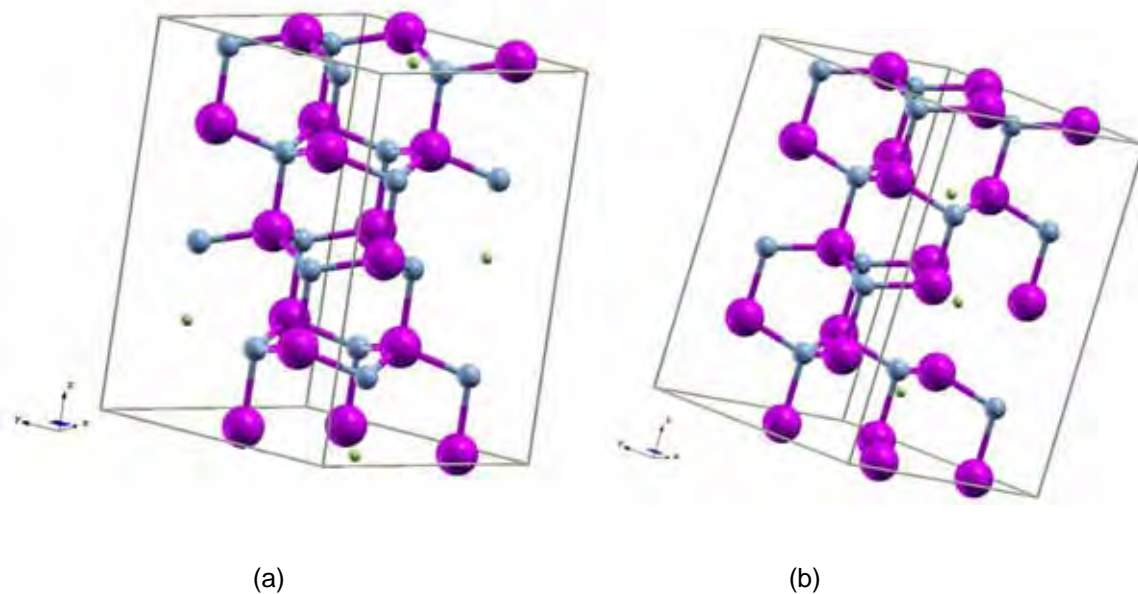


Figura 15 – a) Imagem da vacância de 3 átomos de gálio; b) Imagem da vacância de 3 átomos de nitrogênio

Podemos observar que, quando há vacância para todas as estruturas analisadas, há uma queda no valor do gap, sendo que o maior gap apresentado foi de 3,13 eV para a vacância de dois átomos de gálio, e o menor gap apresentado foi com uma vacância de um átomo de gálio, com valor de 0,0058 eV, sendo ambos os gaps indiretos. Os resultados estão dispostos na Tabela 4, abaixo.

Tabela 4 – Valores de gap, energia total, tipo de gap e estado de degenerescência das vacâncias de gálio e nitrogênio na estrutura do GaN.

Nome da estrutura	Valor do gap (eV)	Energia total (eV)	Tipo de gap	Estado de condução
Vacância de um Ga	0,0058	-2,9745967028535x10 ⁴	Indireto	Semicondutor Degenerado tipo n
Vacância de um N	2,71	-3,1616265463384x10 ⁴	Indireto	Semicondutor degenerado tipo n
Vacância de dois Ga	3,13	-2,7821009524555x10 ⁴	Indireto	Semicondutor degenerado tipo p
Vacância de dois N	0,977	-3,1561427807228x10 ⁴	Indireto	Semicondutor degenerado tipo n
Vacância de três Ga	0,77	-2,5895870062991x10 ⁴	Direto	Semicondutor degenerado tipo p
Vacância de três N	1,4	-3,150661113818 x10 ⁴	Indireto	Semicondutor degenerado tipo n
Vacância de um Ga e um N	0,85	-2,9691303955485x10 ⁴	Direto	Semicondutor degenerado tipo p

Na Tabela 4 podemos observar que, quando há uma vacância de gálio, a deformação e degenerescência que o material sofre classifica-o como tipo n, ocorrendo o mesmo com a retirada de um átomo de nitrogênio. Nas vacâncias de 2 e 3 átomos de gálio, o material é considerado semicondutor do tipo p. Para átomos de nitrogênio, em todas as vacâncias, observamos que o material mantém seu estado semicondutor degenerado tipo n. Ainda, na retirada de um átomo de gálio e um de nitrogênio, concomitantemente, o material mantém seu estado degenerado tipo p.

Também podemos observar que, na retirada de átomos de nitrogênio, a estrutura apresenta energia menor se comparada à retirada de átomos de gálio, independentemente da quantidade de vacâncias. Na retirada concomitante de um átomo de gálio e um de nitrogênio, o valor da energia é próximo ao valor da mesma nas vacâncias de gálio, entretanto, o material apresenta um valor baixo de gap, tornando-se um semicondutor do tipo p.

Foi realizada a análise das estruturas de bandas e densidades de estados (DOS) para todas as estruturas com vacância (Figuras 16 – 29).

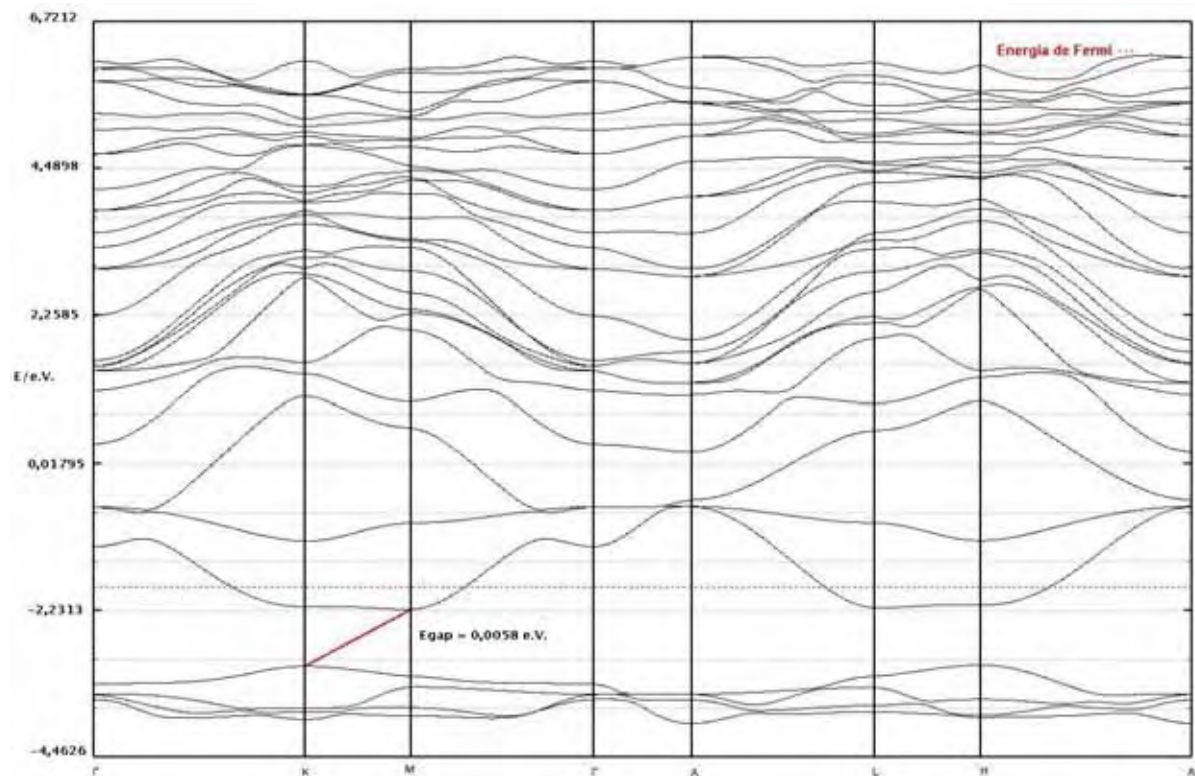


Figura 16 – Estrutura de bandas da vacância de um átomo de gálio.

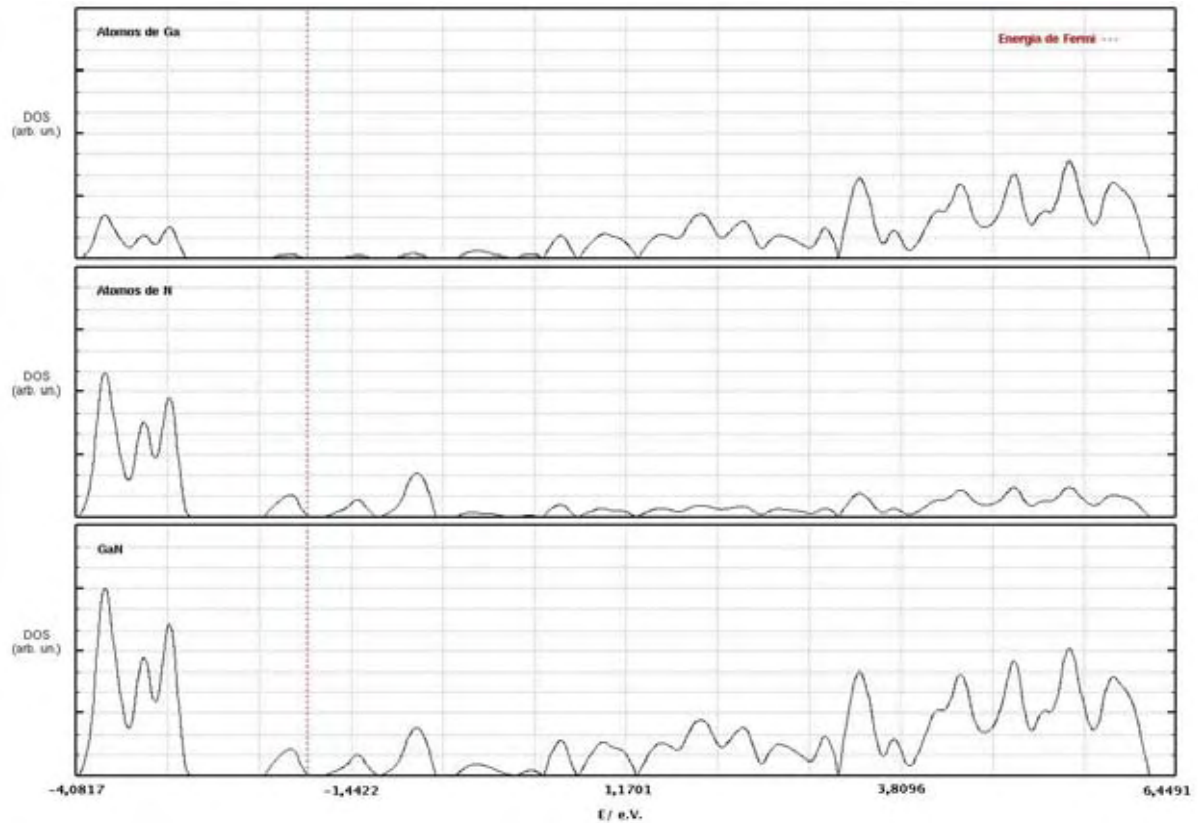


Figura 17 – DOS da vacância de um átomo de gálio.

Podemos observar a partir da análise da estrutura de bandas com a vacância de um átomo de gálio (Figura 16 e Figura 17) que o gap encontra-se abaixo da energia de Fermi, entre as bandas 290 e 291. Essa variação, em relação a estrutura sem vacância, dá-se devido a retirada dos átomos gerarem estados intermediários e sofrerem deformação pelo excessivo número de vacâncias por estrutura, na razão 1:32. Há também o deslocamento do nível de Fermi para a banda de condução, contrário ao que se poderia esperar, uma vez que, retirando-se gálio da estrutura, gera uma deficiência de elétrons, caracterizando-o, portanto, como um semiconductor degenerado tipo n. A estrutura apresenta maior contribuição dos átomos de gálio na banda de condução e dos átomos de nitrogênio nas bandas de valência. Entretanto, com a existência dos estados intermediários, percebemos que há uma constante

contribuição, tanto dos átomos de gálio, quanto de nitrogênio e, nas bandas onde ocorre o gap, a maior contribuição é dada pelos átomos de nitrogênio.

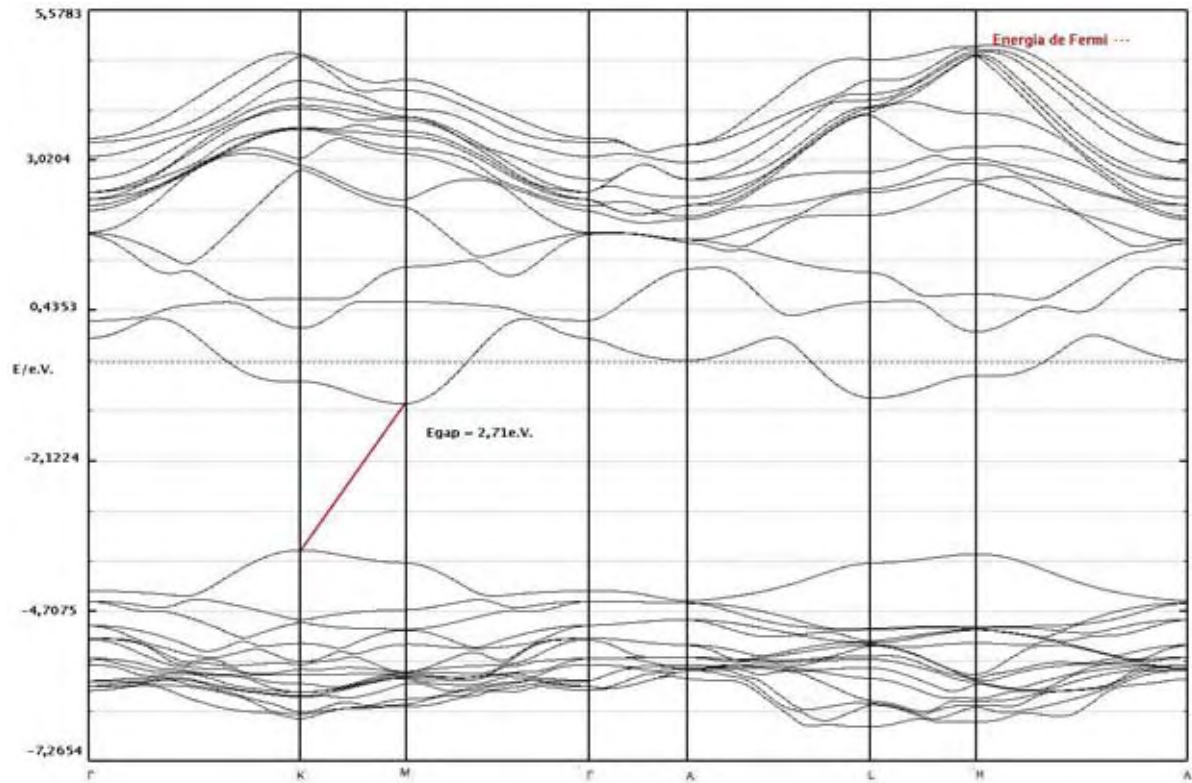


Figura 18 – Estrutura de bandas da vacância de um átomo de nitrogênio.

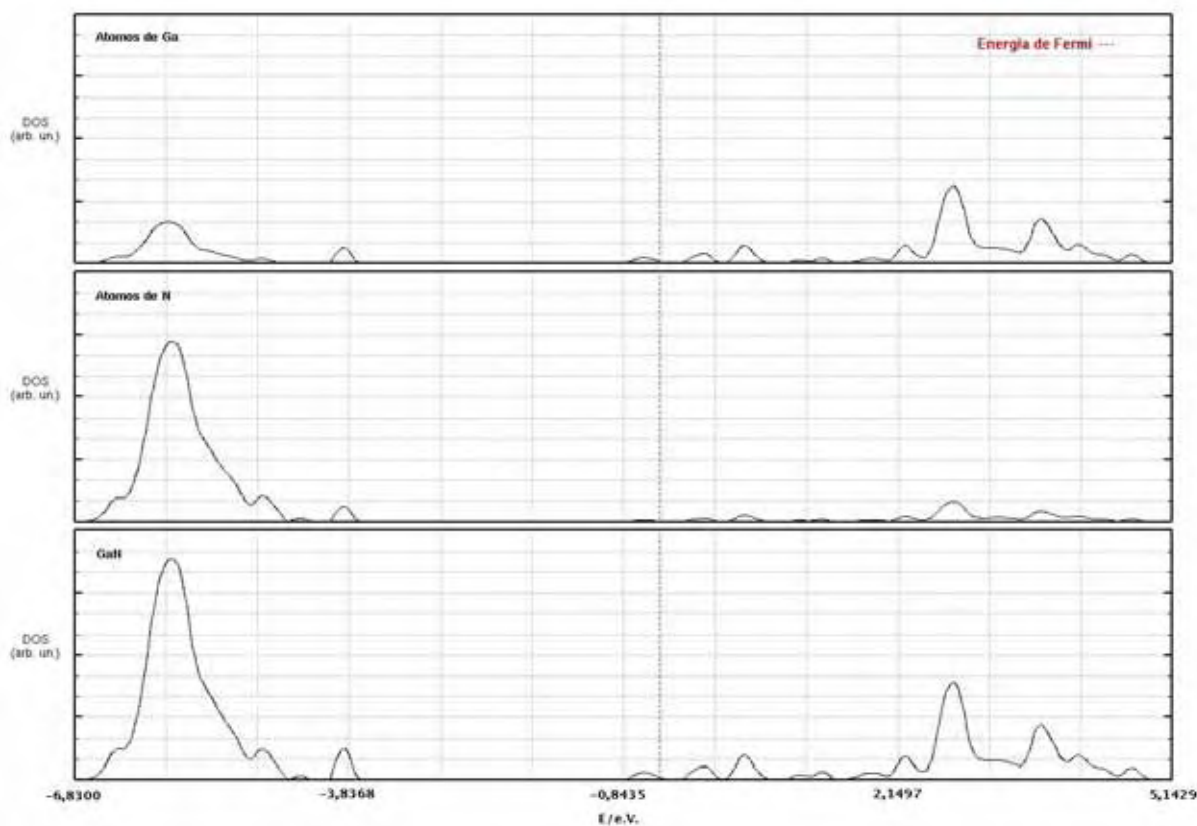


Figura 19 – DOS da vacância de um átomo de nitrogênio.

A análise da estrutura de bandas da vacância de um átomo de nitrogênio (Figura 18 e Figura 19) nos permite identificar que o gap apresentado encontra-se, também, abaixo da energia de Fermi. O gap é indireto e localiza-se entre os pontos K-M, entre as bandas 300 e 301. Há também o deslocamento do nível de Fermi para a banda de condução, o que se poderia esperar, uma vez que a retirada de um nitrogênio gera elétrons livres na estrutura. Dessa forma, podemos considerá-lo um semiconductor degenerado tipo n. Analisando o DOS, existe uma maior contribuição dos átomos de gálio na banda de condução. Em relação aos átomos de nitrogênio, há um aumento significativo na contribuição para as bandas de valência, porém, onde ocorre o gap, há uma maior contribuição dos átomos de gálio.

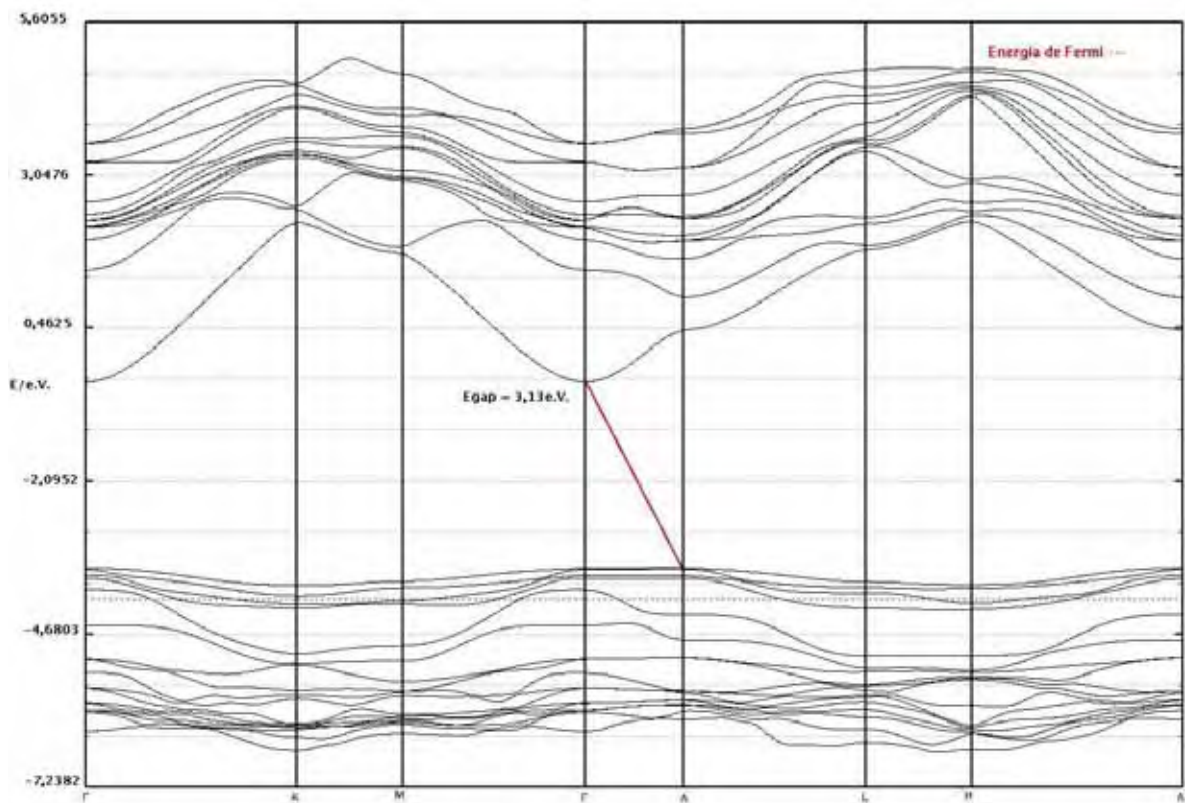


Figura 20 – Estrutura de bandas da vacância de dois átomos de gálio.

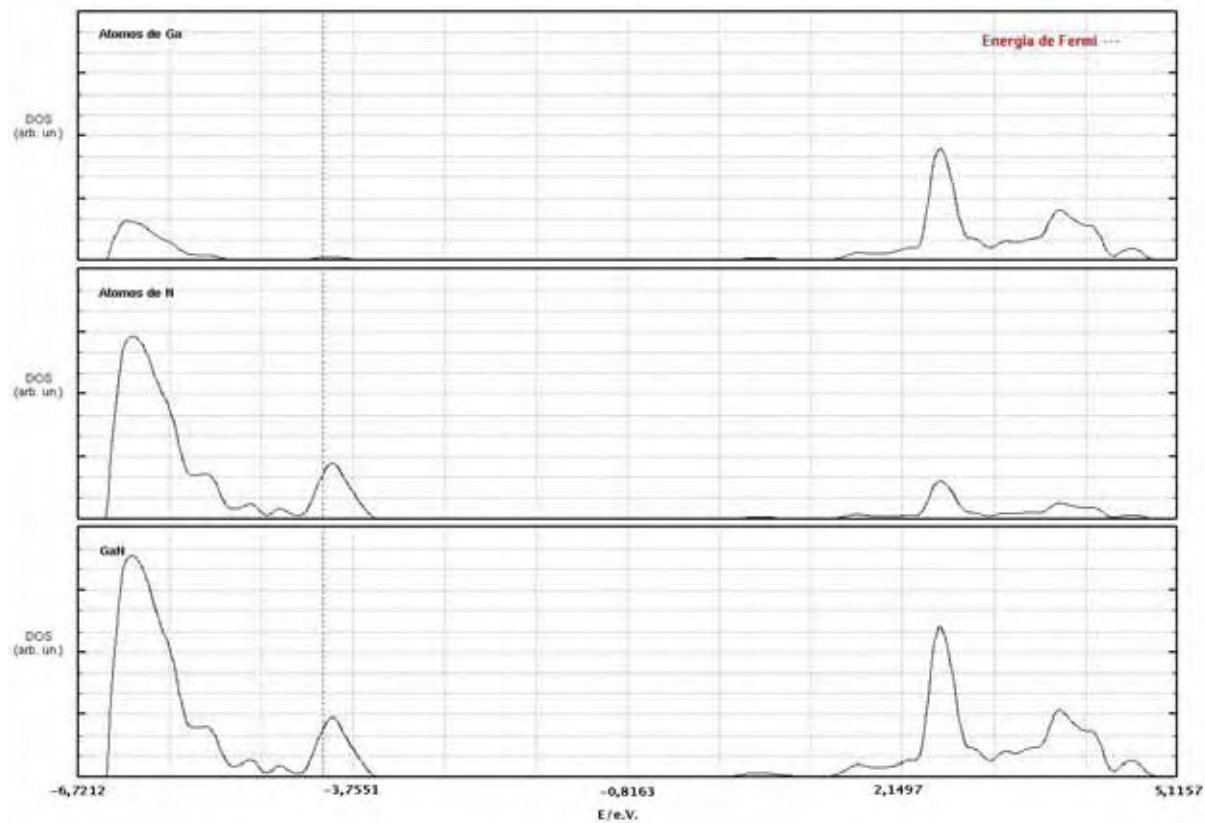


Figura 21 – DOS da vacância de dois átomos de gálio.

A partir da análise da estrutura de bandas da vacância de dois átomos de gálio (Figura 20 e Figura 21), podemos observar que o gap apresentado encontra-se acima da energia de Fermi. O gap é indireto e está localizado entre os pontos Γ -A, próximo ao valor obtido na estrutura sem vacância. Entretanto, o gap encontra-se abaixo da estrutura sem vacância, entre as bandas 276 e 277. Houve o deslocamento do nível para a banda de valência, uma vez que, na retirada de dois átomos de gálio, ocorreu uma diminuição acentuada no número de elétrons. Portanto, essa estrutura torna-se um semicondutor degenerado tipo p . Com relação ao DOS, podemos observar uma maior contribuição dos átomos de gálio na banda de condução e, em relação aos átomos de nitrogênio, há contribuição intensa nas bandas de valência, inclusive onde ocorre o gap.

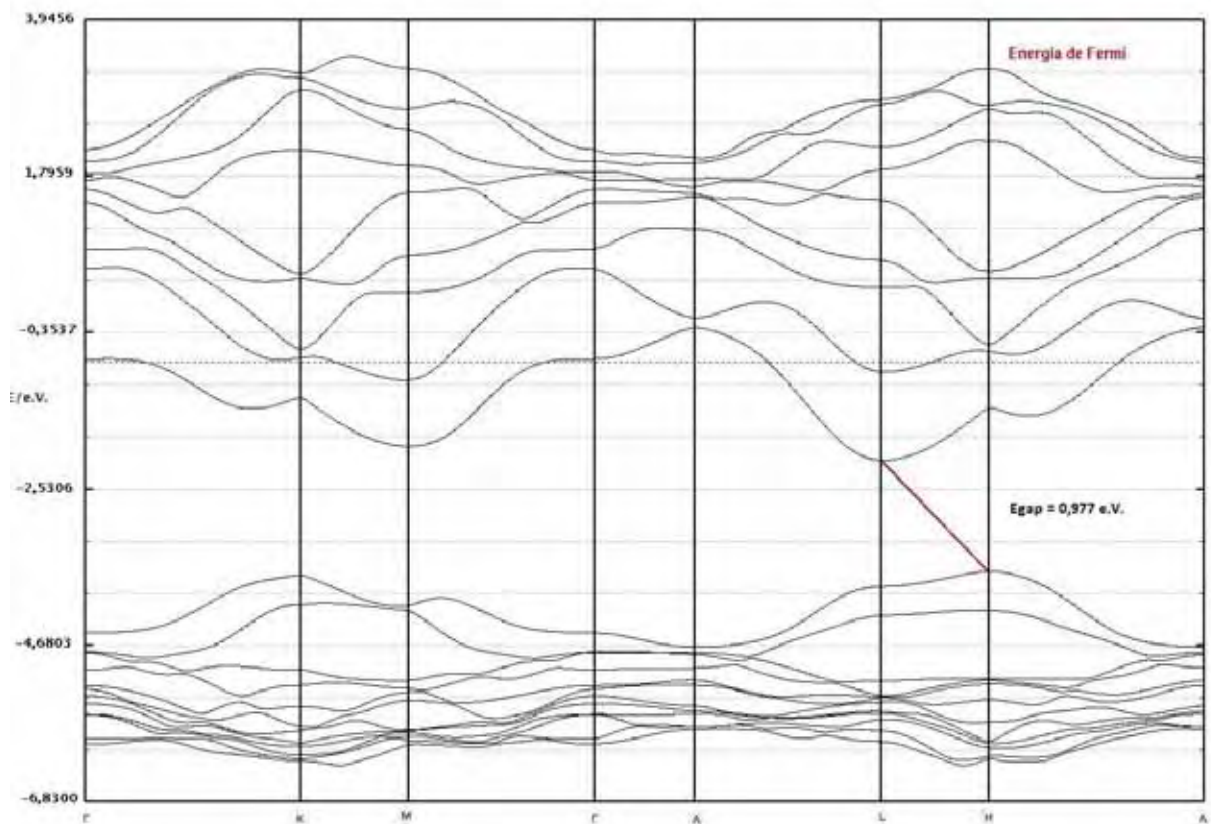


Figura 22 - Estrutura de bandas da vacância de dois átomos de nitrogênio.

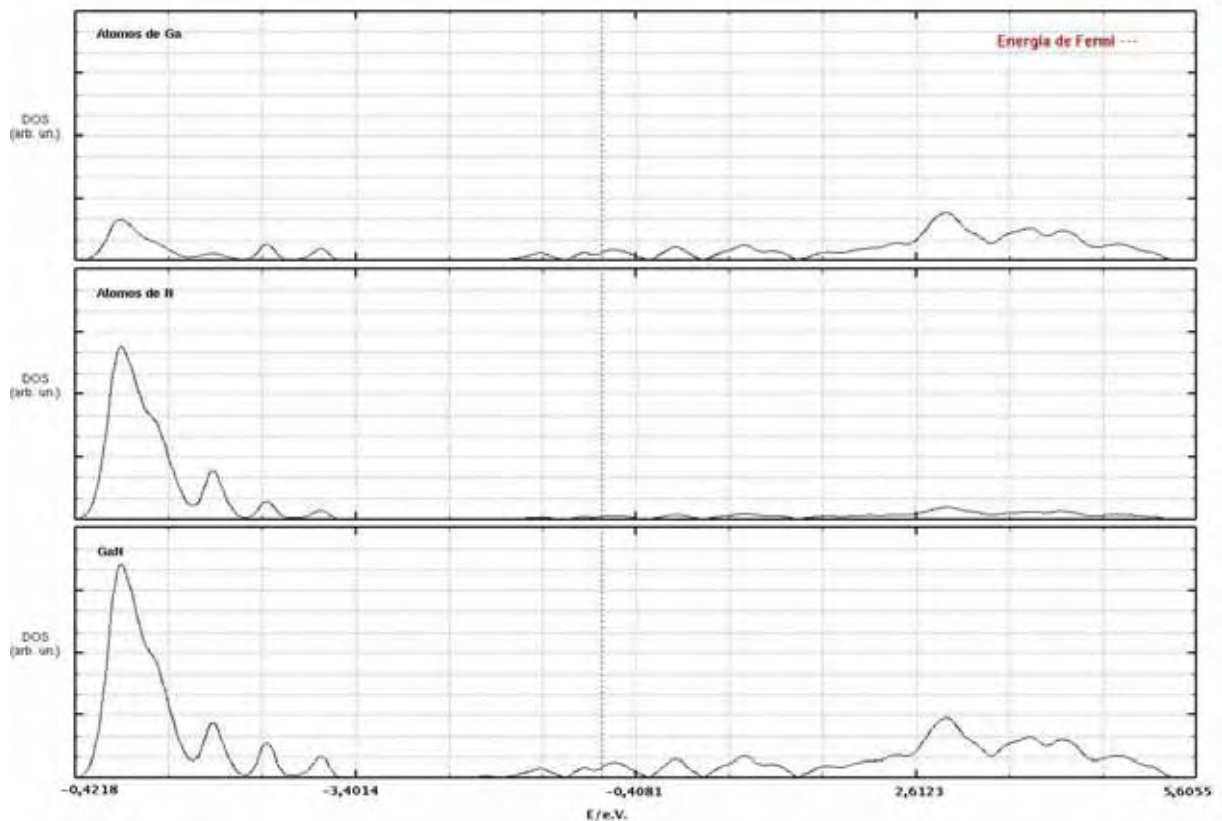


Figura 23 - DOS da vacância de dois átomos de nitrogênio.

A análise da estrutura de bandas da vacância de dois átomos de nitrogênio (Figura 22 e Figura 23) nos permite concluir que o gap apresentado encontra-se abaixo da energia de Fermi. O gap é indireto e está localizado entre os pontos L - H, entre as bandas 298 e 299. A estrutura passa a ser um semiconductor degenerado tipo n, com base no valor do gap obtido e no deslocamento do nível de Fermi para a banda de condução. Em relação ao DOS, observamos maior contribuição dos átomos de gálio na banda de condução e uma contribuição intensa dos átomos de nitrogênio nas bandas de valência. Entretanto, a contribuição dos átomos de gálio dá-se de forma quase constante.

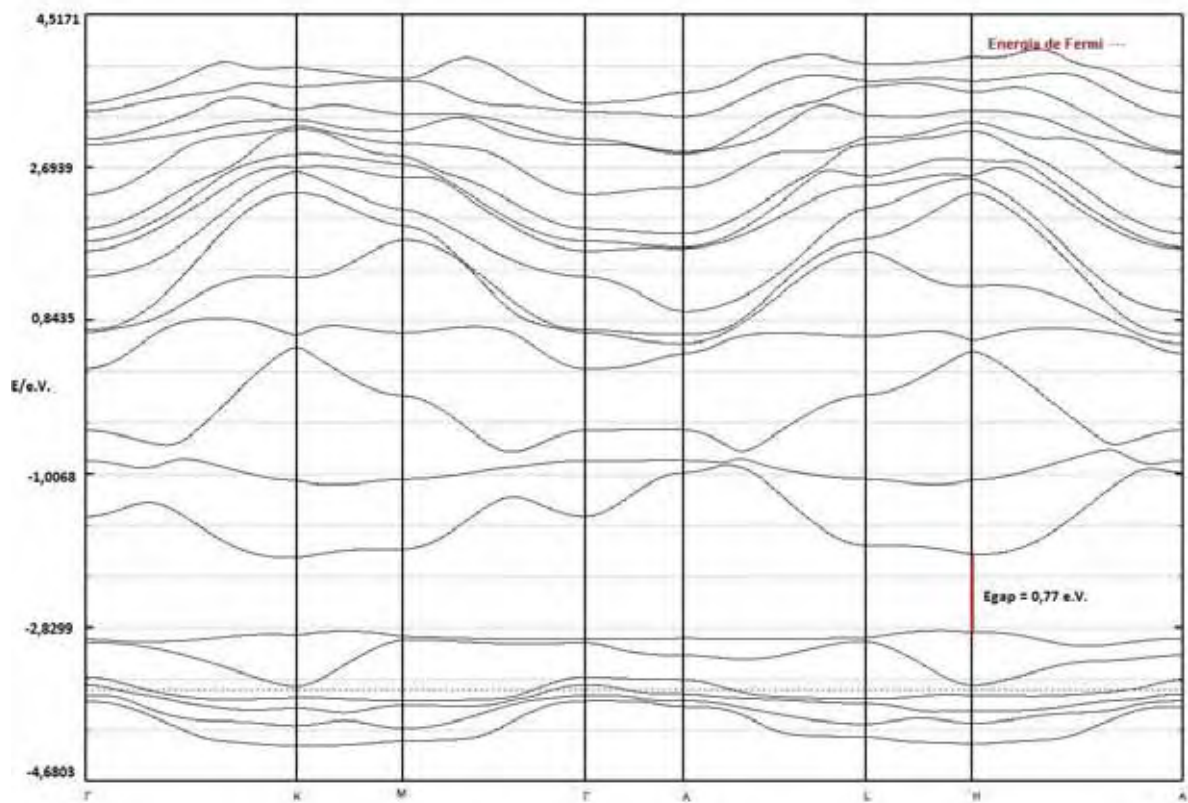


Figura 24 - Estrutura de bandas da vacância de três átomos de gálio.

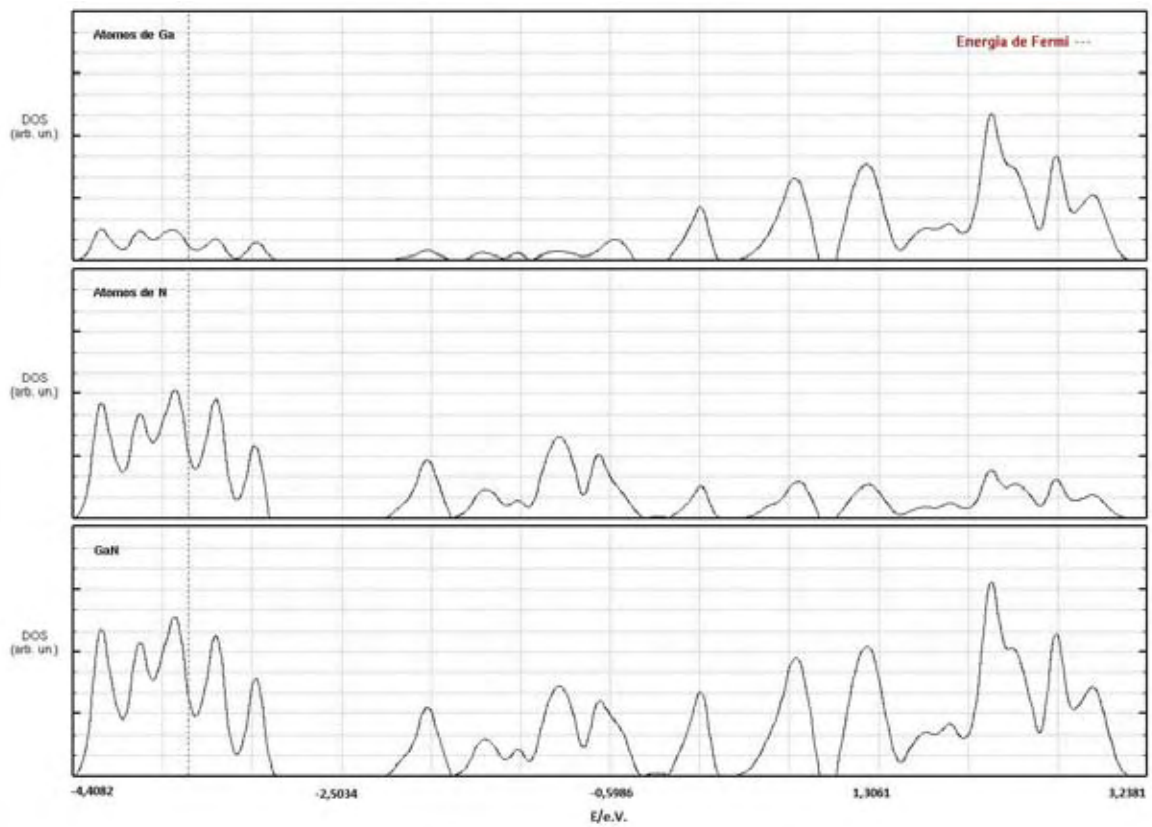


Figura 25 - DOS da vacância de três átomos de gálio.

Pela análise da estrutura de bandas da vacância de três átomos de gálio (Figura 24 e Figura 25), podemos concluir que o gap apresentado encontra-se acima da energia de Fermi. O gap é direto e localiza-se entre os pontos H - H, entre as bandas 260 e 261. O baixo valor do gap obtido e o deslocamento do nível de Fermi para a banda de valência, caracteriza o material como um semiconductor degenerado tipo p. Em relação ao DOS, observamos maior contribuição dos átomos de gálio na banda de condução e intensa contribuição dos átomos de nitrogênio nas bandas de valência, entretanto, a contribuição dos átomos de nitrogênio ainda encontra-se intensa, próxima ao gap. Notamos também que ocorre um aumento no número de estados intermediários entre as bandas, dificultando, a partir desta vacância, a determinação do gap.

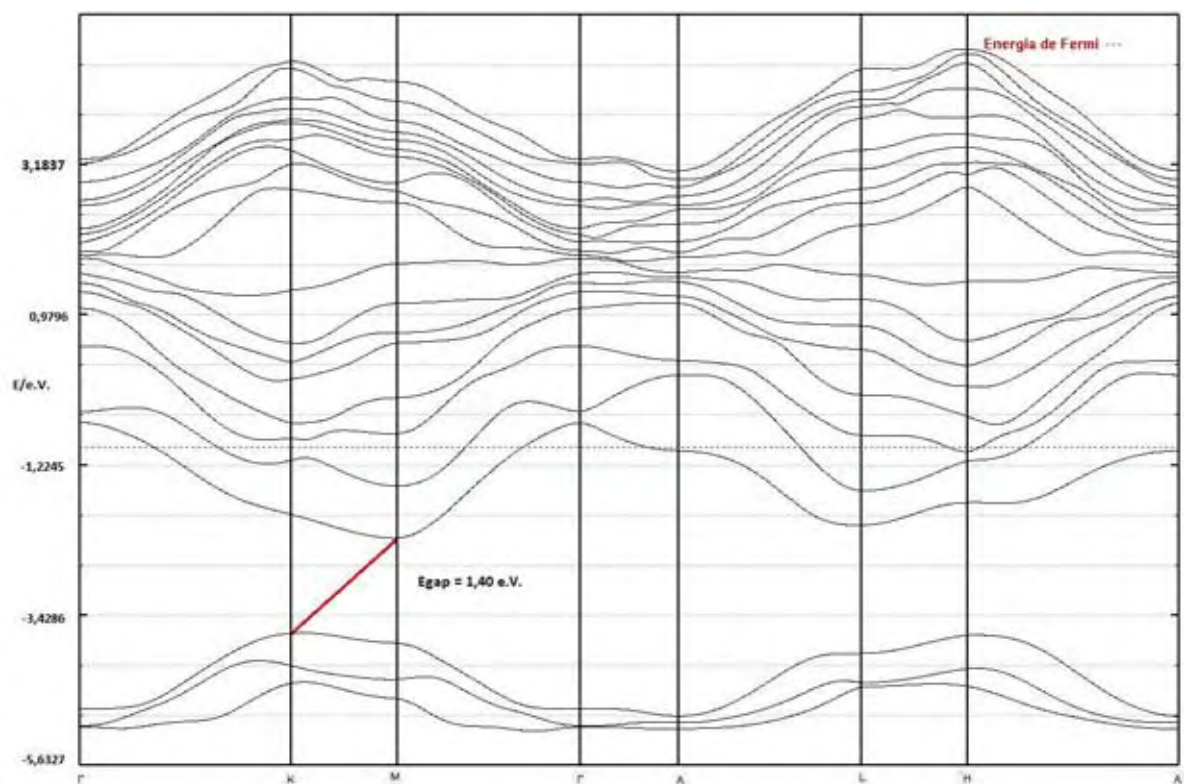


Figura 26 - Estrutura de bandas da vacância de três átomos de nitrogênio.

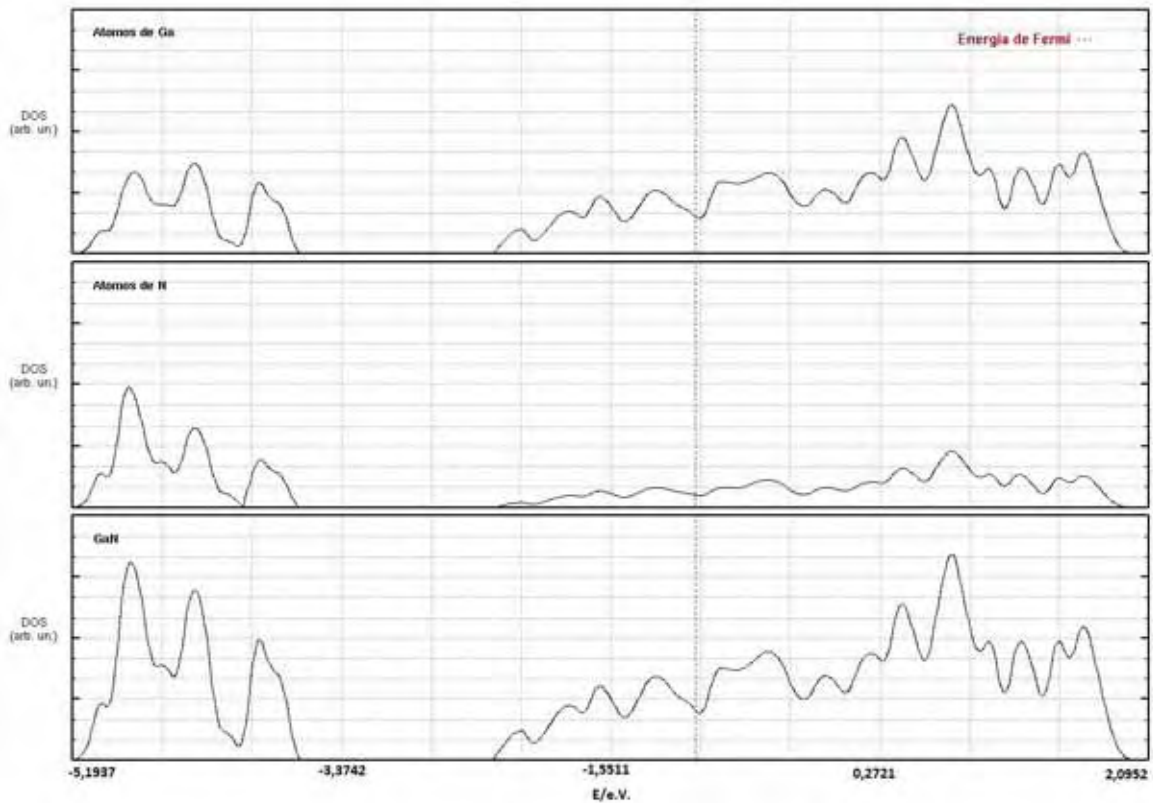


Figura 27 - DOS da vacância de três átomos de nitrogênio.

A análise da estrutura de bandas da vacância de três átomos de nitrogênio (Figura 26 e Figura 27) nos permite observar que o gap apresentado encontra-se abaixo da energia de Fermi. O gap é indireto e está localizado entre os pontos K - M, entre as bandas 292 e 293. Houve o deslocamento do nível de Fermi para a banda de condução, o que define o material como um semiconductor degenerado tipo n. Em relação ao DOS, podemos observar uma intensa contribuição dos átomos de gálio na banda de condução e uma menor intensidade na banda de valência. Os átomos de nitrogênio apresentam maior contribuição nas bandas de valência do que nas bandas de condução.

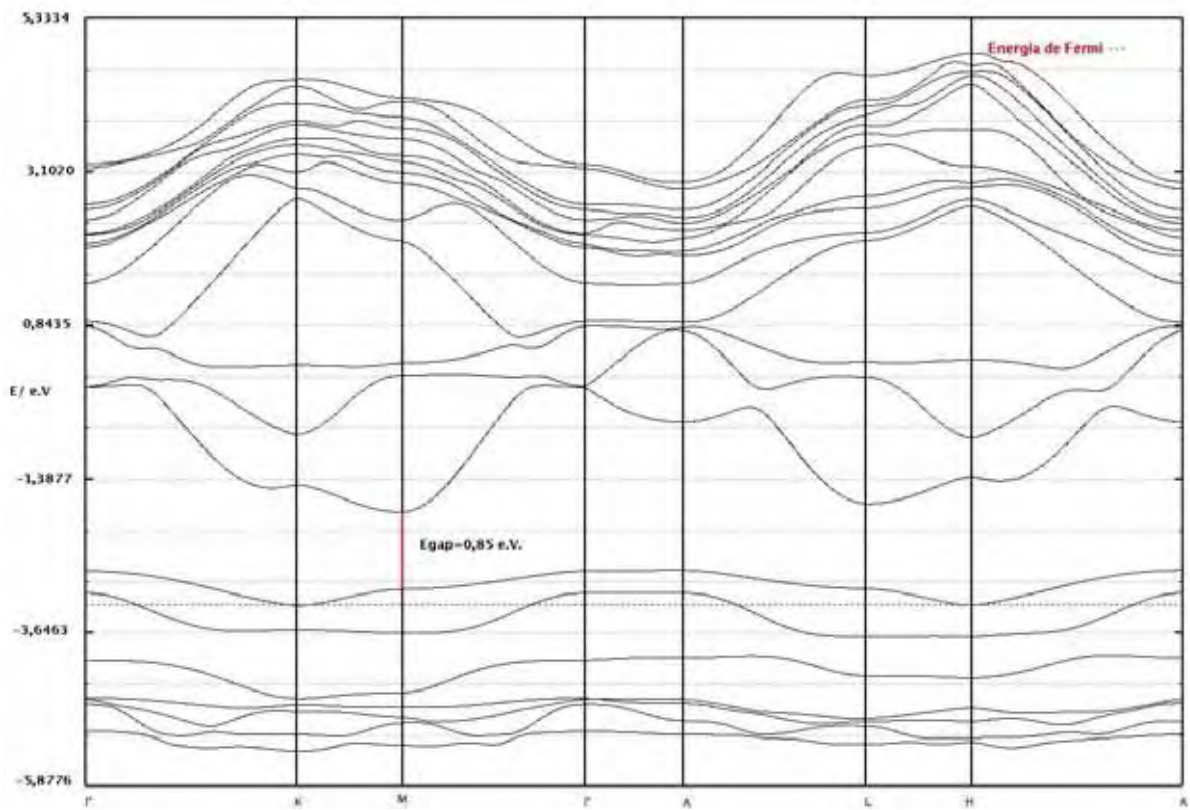


Figura 28 - Estrutura de bandas da vacância de um átomo de gálio e um átomo de nitrogênio.

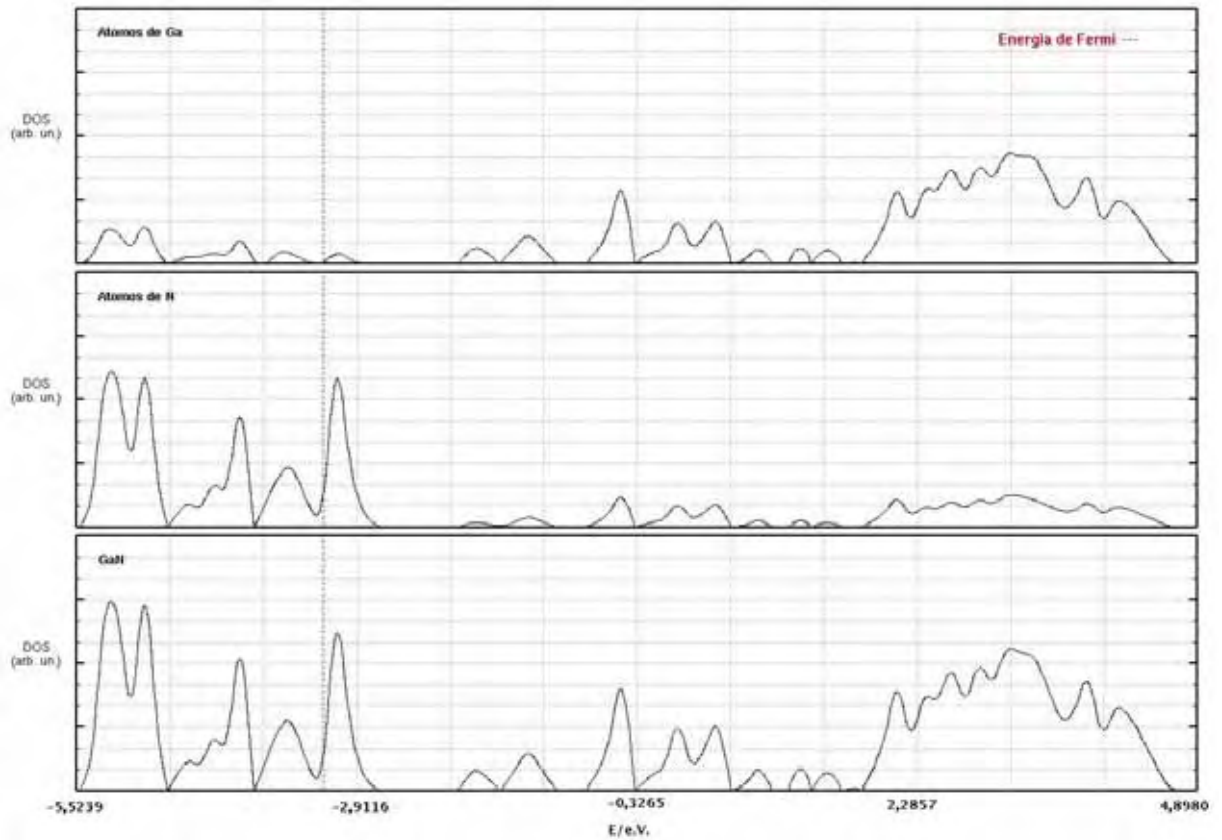


Figura 29 - DOS da vacância de um átomo de gálio e um átomo de nitrogênio.

A análise da estrutura de bandas da vacância concomitante de um átomo de gálio e um átomo de nitrogênio (Figura 28 e Figura 29) nos permite concluir que o gap apresentado encontra-se acima da energia de Fermi. O gap é direto e localiza-se entre os pontos M - M, entre as bandas 286 e 287. O nível de Fermi foi deslocado para a banda de condução, caracterizando o material como um semicondutor degenerado tipo p. Em relação ao DOS, podemos identificar uma intensa contribuição do nitrogênio na banda de valência e uma baixa contribuição na banda de condução. Ainda, há intensa contribuição do átomo de gálio na banda de condução e baixa contribuição na banda de valência.

4 **Conclusões.**

Com base na apresentação e discussão dos resultados obtidos, podemos concluir que:

- A análise da distância de ligações, ângulos e diedros da estrutura otimizada levam em consideração os raios atômicos, as densidades eletrônicas e as possíveis torções e conformações da estrutura;
- Conforme era esperado a análise da distância de ligações nos permite concluir que no caso da estrutura não otimizada essas distâncias são fixas em dois valores somente, diferente da otimizada onde encontramos uma variação de valores maiores de valores. O mesmo ocorre nos diedros que possuem dois valores fixos e maiores que as variações dos diedros na estrutura otimizada,
- A estrutura otimizada apresenta menor energia total. O que poderia significar uma estabilidade maior, porém a diferença ínfima não permite afirmar que, ao gerar uma estrutura otimizada, ela realmente será mais estável.

O estudo apresentado das estruturas com vacâncias nos permite concluir que:

- Em qualquer estrutura com vacância obtida, especialmente com números maiores de vacâncias de gálio em seguida a vacância de nitrogênio, houve degenerescência das bandas, formando estados intermediários;
- Para as estruturas com vacâncias adotamos o estado de semicondutor degenerado observando o valor do gap e o deslocamento do nível de Fermi para a banda de valência ou de condução.
- Na retirada de átomos de gálio, sendo ele um doador de elétrons, criamos um sistema com deficiência em elétrons, obtendo assim um semicondutor

degenerado tipo p, com valores de gap baixo e nível de Fermi se deslocando para a banda de valência. Porém na retirada de um átomo de gálio, o sistema se comportou de forma contrária, tendo o nível de Fermi se deslocado para a banda de condução. Acreditamos que houve tamanha deformação destes estados gerando estados intermediários e degenerescência das bandas, além de como já citamos esta quantidade de vacância está muito acima da verificada experimentalmente.

- Para as estruturas com duas vacâncias de gálio, o valor do gap, 3,13 eV, aproxima-se do valor do gap da estrutura sem vacância, o que torna seu estado semicondutor degenerado tipo p;
- Para uma, duas e três vacâncias de nitrogênio, há um decréscimo no valor do gap, e observamos o nível de Fermi deslocado para a banda de condução, o que é esperado já que na retirada de nitrogênio, há no sistema elétrons livres, caracterizando-o como um semicondutor degenerado tipo n ;
- Na estrutura com vacâncias concomitantes de um átomo gálio e um átomo de nitrogênio, o gap também sofre um decréscimo, o nível de Fermi é deslocado para a banda de valência obtendo assim um semicondutor degenerado tipo p;
- A energia total da estrutura é maior para qualquer número de vacâncias de gálio, caracterizando uma estrutura menos estável se comparada às energias totais das vacâncias de átomos de nitrogênio.

No estudo da influência indireta da temperatura com a variação dos parâmetros a e c , concluímos que:

- A energia total diminuiu nos intervalos de temperatura de 15 a 45°K, 60 a 75°K e de 105 a 250°K, e aumentando nos demais intervalos;

- Na análise dos valores do gap de energia houve alternância, não constante, no crescimento do valor do gap, de 15 a 90°K. A partir de 90°K, o valor do gap decresceu. O que é justificado pelo fato de haver maior número de elétrons em transição entre as bandas de valência e condução. Aumentando assim a corrente elétrica do material.

Podemos concluir que, considerando que todo sólido possui defeitos e, sendo a vacância um dos defeitos possíveis, a análise destas vacâncias permitiu compreender o que ocorre com uma estrutura de GaN quando não apresenta as propriedades esperadas do material a ser utilizado, como a condução de corrente elétrica, emissão de luz e emissão de calor.

5 Perspectivas futuras

O tema abordado nesse trabalho está longe de ser esgotado e as possibilidades de continuidade para trabalhos futuros envolvem:

- Aprofundamento no estudo da simulação computacional envolvendo o software Crystal09 ou versões mais recentes, principalmente no que diz respeito às possibilidades de estudo de variação térmica;
- Estudo simulando alterações na superfície de materiais, bem como suas implicações na variância da condutividade do material;
- Estender o estudo para sistemas de supercélulas maiores, como por exemplo a supercélula com 96 átomos, buscando aproximar os resultados teóricos aos experimentais no que diz respeito ao estudo de vacâncias e defeitos de materiais;
- No campo experimental, um dos processos para a obtenção de LEDs de energia com GaN é a corrosão à plasma. Tal processo gera vacâncias de átomos de gálio e de nitrogênio. A partir dos resultados obtidos neste trabalho, sobre degenerescência e valores de gap de energia, é possível contribuir para a adaptação e determinação de algumas propriedades de novos materiais na fabricação de novos LEDs. Inclusive, se possível, determinar vacâncias para melhorar a luminescência e controlar a condução elétrica e de fônons do material.

6 Referências.

ALLEN, M. P. TILDESLEY, D. J. **Computer simulation of liquids**. Oxford University Press, 1991.

ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid State Physics**. Orlando: Thomson, 1976. 848p.

BECKE, A. D. Density-Functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **PHYSICAL REVIEW A**, v. 38, p. 3098, 1988.

BUZOLIN, P. G. C. **Modelagem e simulação computacional do cristal e superfícies do BaZrO₃ e SrZrO₃: Propriedades eletrônicas e estruturais**. 2010. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais), Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2010.

CAIA, MENG-QIU; YINA, ZHEN; ZHANGA, MING-SHENG; LIB, YI-ZHI. Electronic structure of the ferroelectric-layered perovskite bismuth titanate by ab initio calculation within density functional theory. **Chemical Physics Letters**, v.399, n.1-3, Nov, p.89-93. 2004

CAMPOS, L. C. **Nanofios de óxido de zinco e nanofitas de grafeno: fabricação, estrutura e propriedades de transporte (opto)eletrônicos**. 2010. Tese (Doutorado em Física), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

CEPERLEY, D. M. Microscopic simulations in physics. **Reviews of Modern Physics**, v.71, n. 2, p. S438, 1999.

DARDEN, T. A. ; BARTOLOTTI, L. ; PEDERSEN, L. G. Selected new developments in computational chemistry. **Environmental Health Perspectives**, v.104, p.69-74. 1996.

DAVIS, R. F. Thin films and devices of diamond, silicon carbide and gallium nitride. **Physica B: Condensed Matter**, v.185, n. 1-4, p.1, 1993.

GILLAN, M. J. The virtual matter laboratory. **Contemporary Physics**, v. 38, n. 2, p.115, 1997.

GOMES, M. C. **Estudo Teórico das Propriedades Estruturais e Eletrônicas do GaN e do Semicondutor Magnético Ga_{1-x}Mn_xN no Bulk e na Superfície**. 2011. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais), Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2011.

HOHENBERG, P. KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical review B**, v. 136, p. B864, 1964.

KARCH K.; BECHSTEDT, F. Ab initio lattice dynamics of BN and AlN: Covalent versus ionic forces. **Physical Review B**, v.56, n.12, p.7404, 1997.

KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. 8th ed. New York: Wiley, 2005. 578p.

KNEISSL, M.; TREAT, D. W.; TEEPE, M.; MIYASHITA, N.; JOHNSON, N. M. Continuous-wave operation of ultraviolet InGaN/InAlGaN multiple-quantumwell laser diodes. **Applied Physics Letters**, v.82, n.15, p.2386, 2003.

KOHN W.; SHAW, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical review**, v. 140, p. A1133, 1965.

KOKALJ, A. XCrySDen - a new program for displaying crystalline structures and electron densities. **J. Mol. Graph.**, v.17, n.3-4, p.176. 1999.

LEITE, D. M. G. **Propriedades Estruturais, Ópticas e Magnéticas de filmes de GaMnN**. 2011. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais), Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2011.

MADELUNG, O. **Semiconductors: Data Handbook**. 3rd. Ed. Berlin: Springer, 2004.

MALVINO, Albert Paul. **Eletrônica, vol 1**. 4. ed. São Paulo: Makron, 1997.

MELLO, H. A. de; BIASI, R. S. de. **Introdução à física dos semicondutores**. São Paulo, Edgard Blücher; Brasília, INL, 1975.

MORGON, N. H.; CUSTODIO, R. Teoria do Funcional da Densidade. **Química Nova**, v.18, p.44, 1995.

MORKOÇ, H.; STRITE, S.; GAO, G. B.; LIN, M. E.; SVERDLOV, B.; BURNS, M. Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device Technologies. **Journal Applied Physics**, v.76, n.3, p.1363, 1994.

NAGAHAMA, S.; YANAMOTO, T.; SANO, M.; MUKAI, T. 10 keV X-Ray Phase-Contrast Microscopy for Observing Transparent Specimens. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 40, p. L-788, 2001.

NAKAMURA, S. III-V Nitride based light-emithng devices. **Solid State Communications**, v.102, n.2-3, p.237, 1997.

NAKAMURA, S. InGaN-based violet laser diodes. **Semiconductor Science and Technology**, v.14, n.6, p.R27, 1999.

NAKAMURA, S.; PEARTON, S.; FASOL, G. **The Blue Laser Diode: The Complete Story**. 2rd. Ed. Berlin: Springer, 2004.

NAKAMURA, S.; SENOH, M.; IWASA, N.; NAGAHAMA, S.; YAMADA, T.; MATSUSHITA, T.; KIYOKO, H.; SUGIMOTO, Y. InGaN-Based Multi-Quantum-Well-Structure Laser Diodes. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 35, p.L-74, 1996.

NAKAMURA, S.; SENOH, M.; NAGAHAMA, S.; IWASA, N.; YAMADA, T.; MATSUSHITA, T.; SUGIMOTO, Y.; KIYOKO, H. Room-temperature continuous-wave

operation of InGaN multi-quantum-well-structure laser diodes with a long lifetime. **Applied Physics Letters**, v.70, n.7, p.868, 1997.

PONCE, F. A.; BOUR, D. P. Nitride-based semiconductors for blue and green light-emitting devices. **Nature**, v. 386, p.351, 1997.

REEBER, R. R.; WANG, K. Lattice parameters and thermal expansion of GaN. In: **J. Mater. Res.**, Vol. 15, No. 1, Jan 2000.

RESHCHIKOV A. M.; MORKOÇ, H. Luminescence properties of defects in GaN. **Journal of Applied Physics**, v. 97, n. 6, 2005.

SILVA, T. G. da. **Caracterização Óptica e Morfológica de microestruturas auto-organizadas e filmes de Óxido de Zinco (ZnO) fabricados por pirólise com nebulizador ultrassônico**. 2010. Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

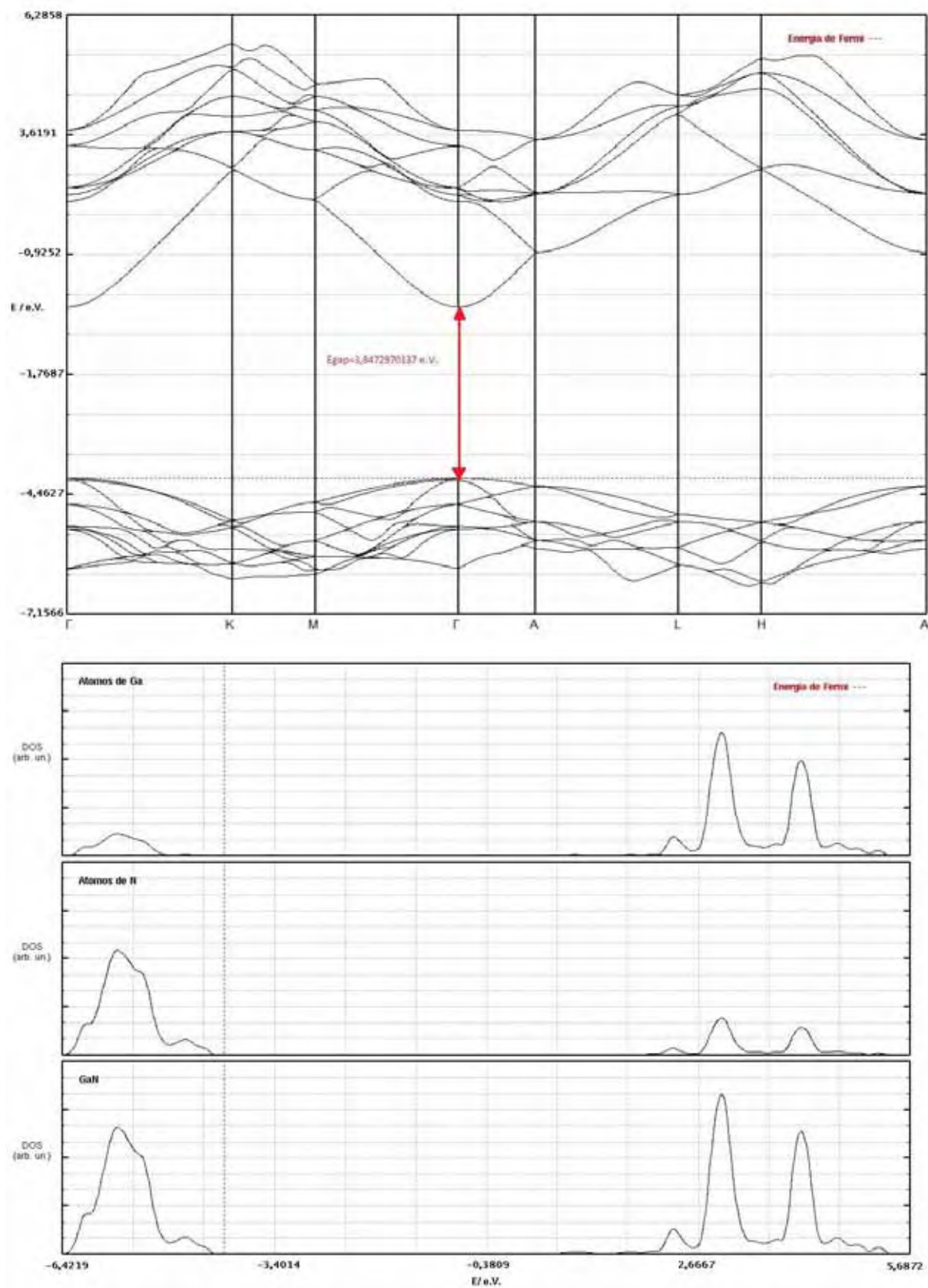
STRITE, S.; MORKOÇ, H. GaN, AlN, and InN: A review. **Journal of Vacuum Science and Technology B**, v.10, n.4, p.1237,1992.

TRISC, M.; PINTO, M. F. S., **Química Quântica: Fundamentos e aplicações**. Editora Manole, v. 9, 2001.

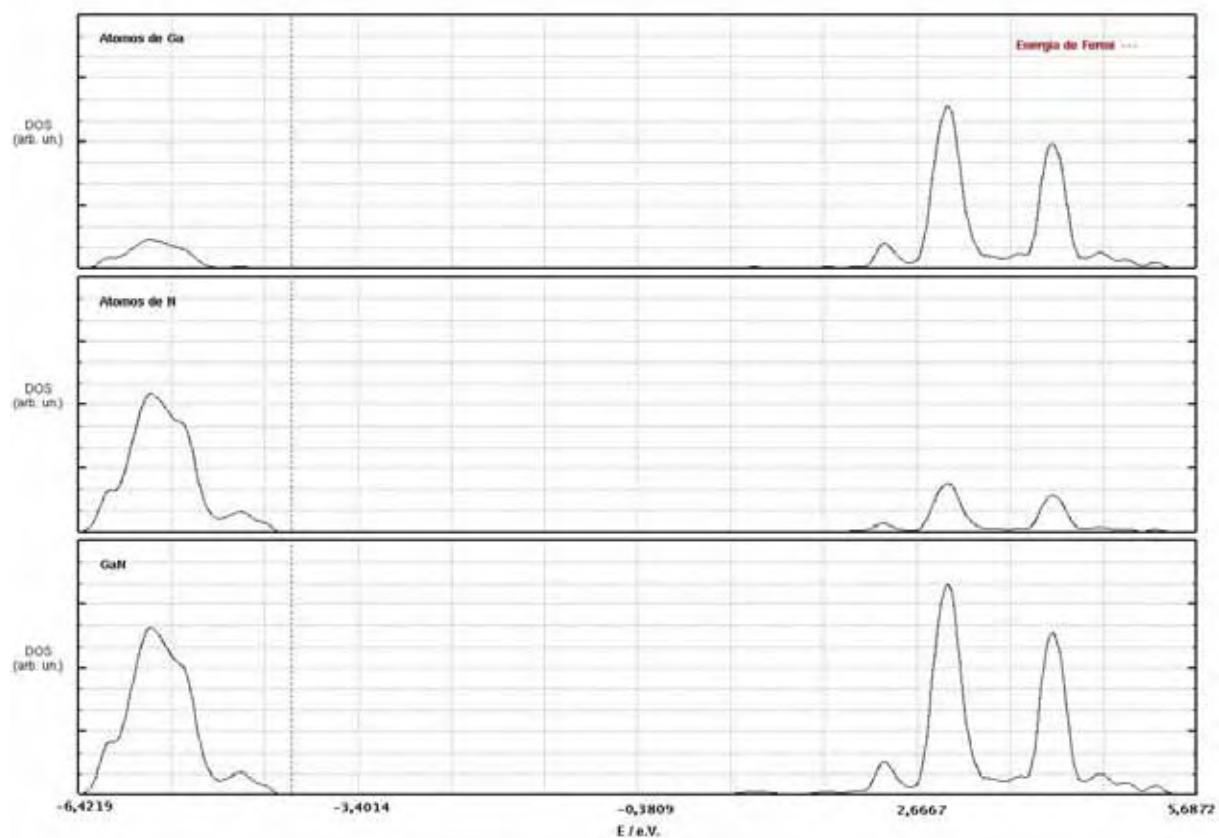
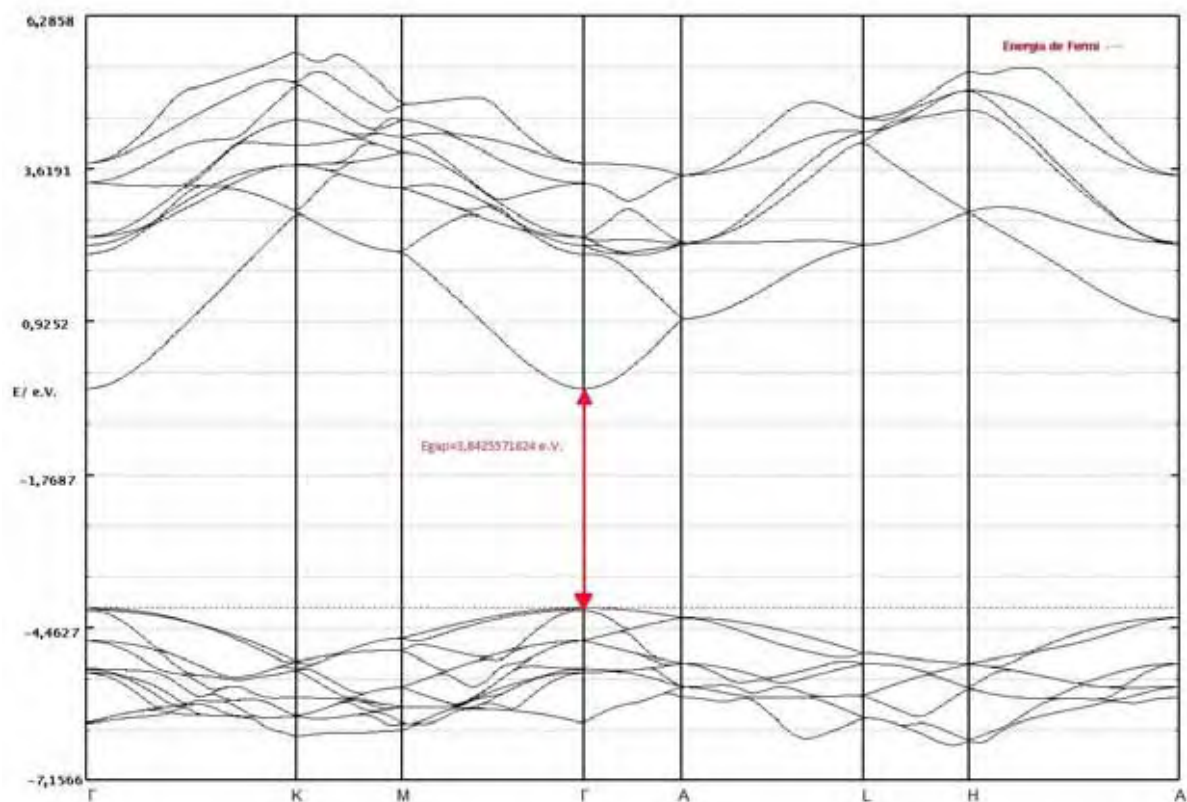
YASAN, A.; MCCLINTOCK, R.; MAYES, K.; DARVISH, S. R.; KUNG, P.; RAZEGHI, M. Top-emission ultraviolet light-emitting diodes with peak emission at 280 nm. **Applied Physics Letters**, v. 81, n.5, p.801, 2002.

7 Anexos

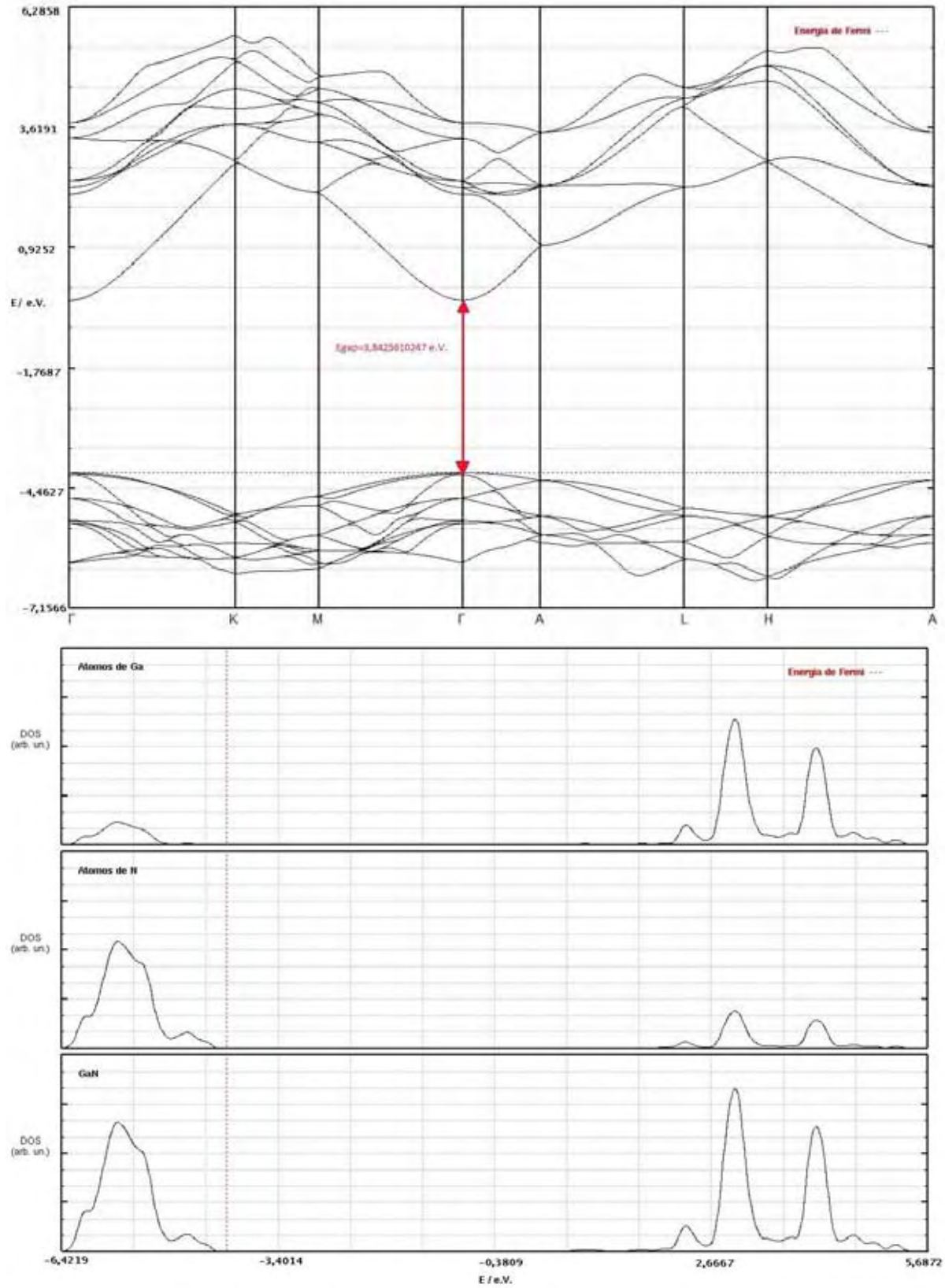
ANEXO 1: Estrutura de bandas e DOS do GaN a 30°K.



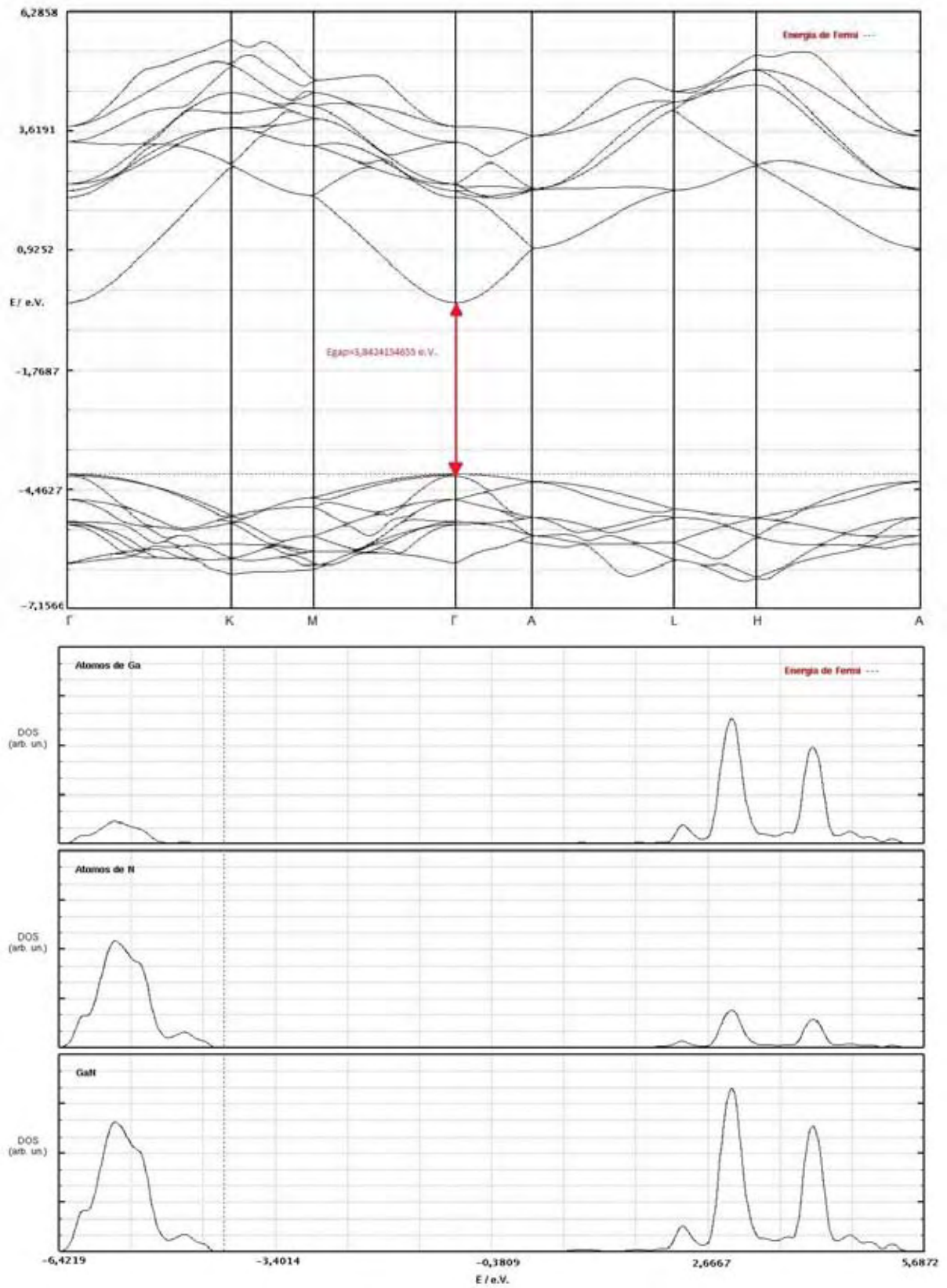
ANEXO 2: Estrutura de bandas e DOS do GaN a 45°K.



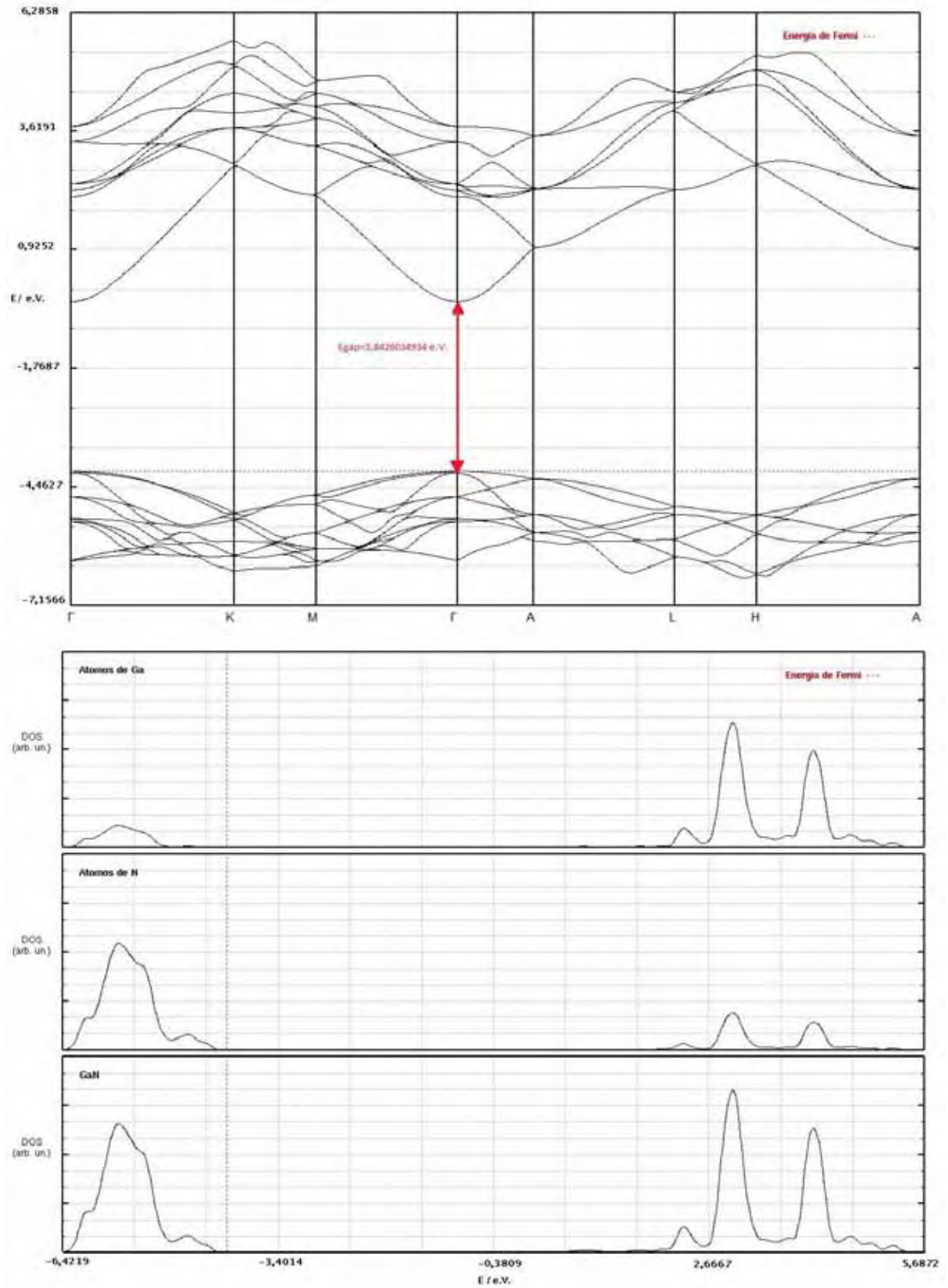
ANEXO 3: Estrutura de bandas e DOS do GaN a 60°K.



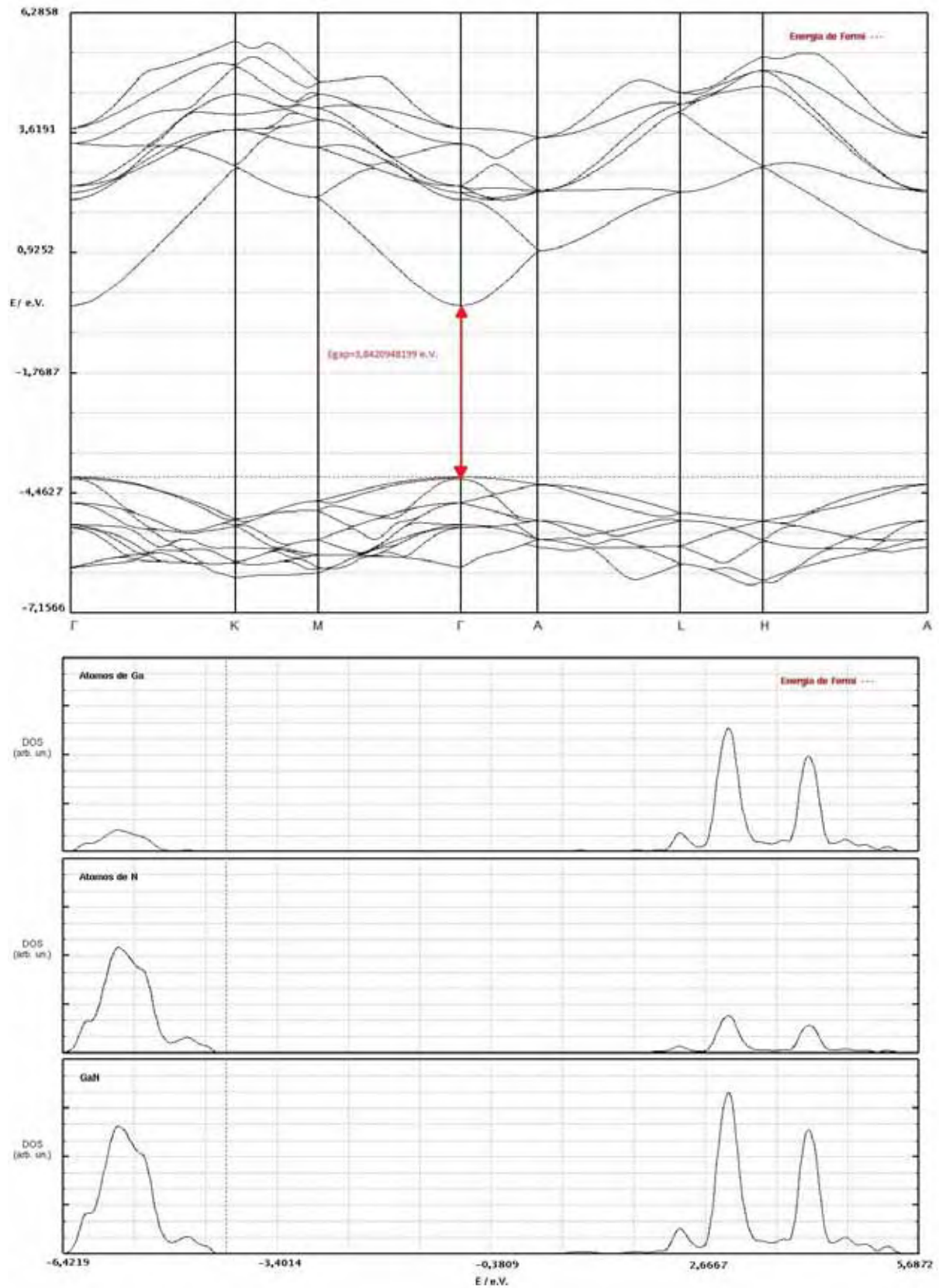
ANEXO 4: Estrutura de bandas e DOS do GaN a 75°K.



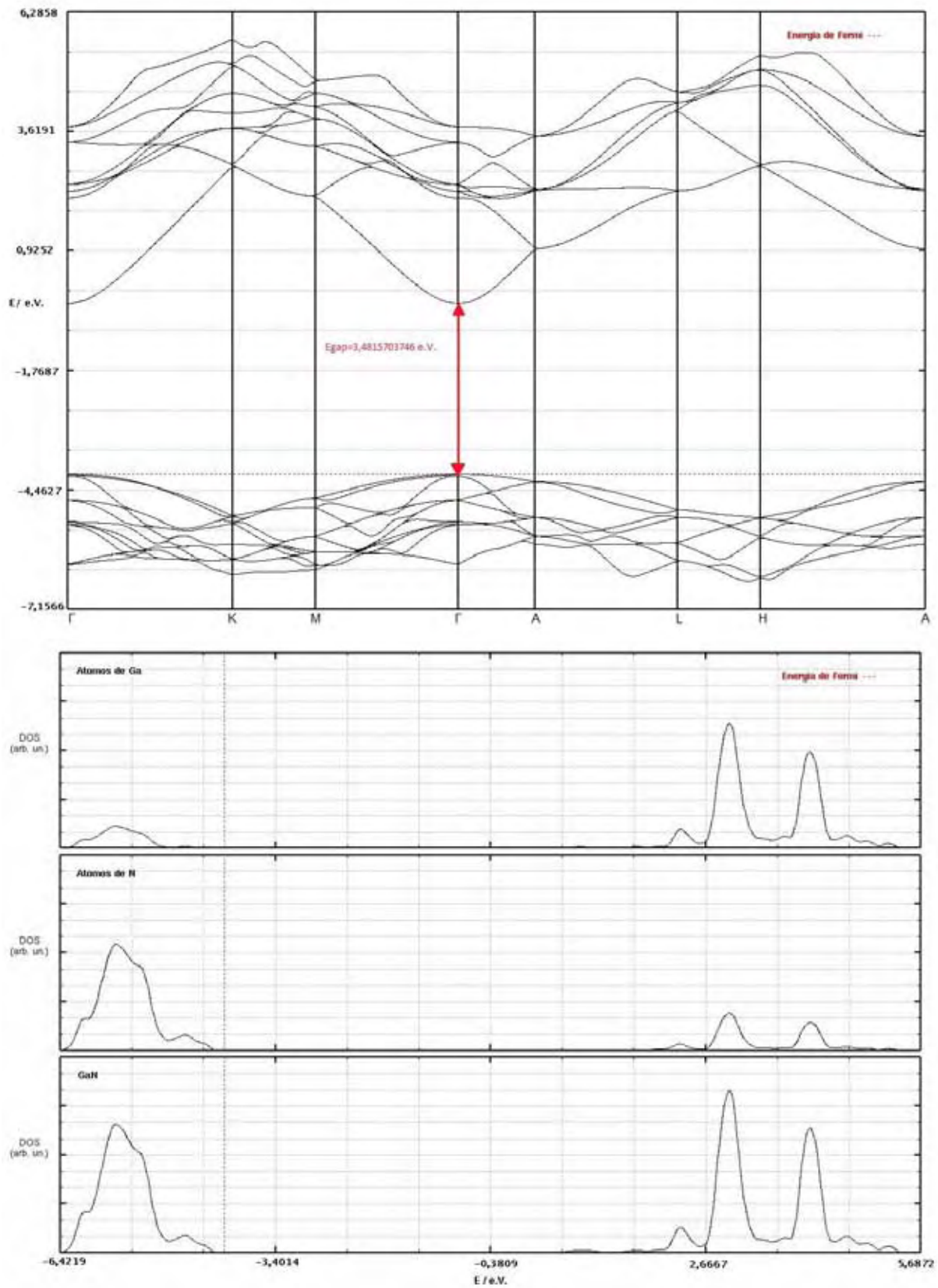
ANEXO 5: Estrutura de bandas e DOS do GaN a 90°K.



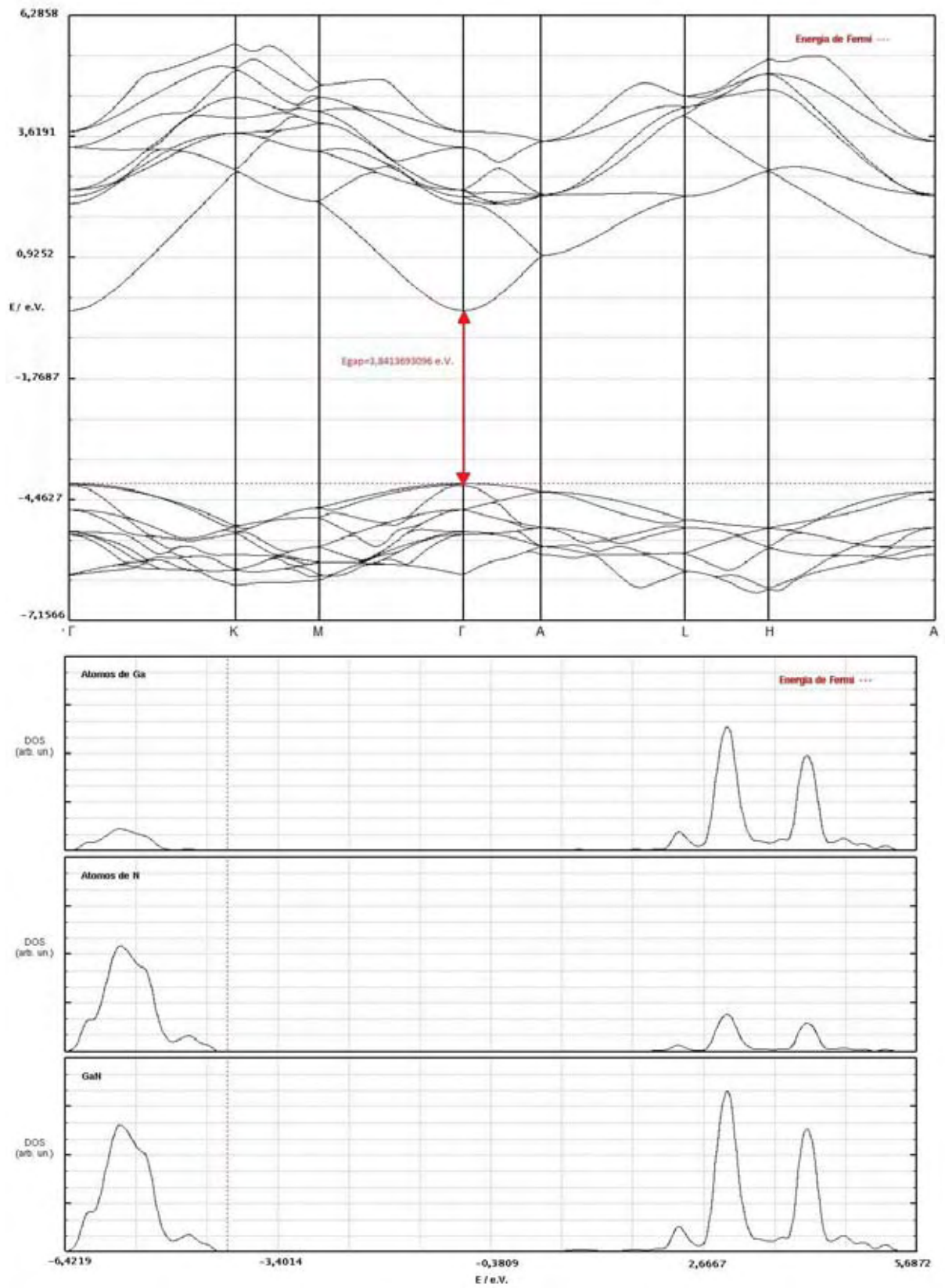
ANEXO 6: Estrutura de bandas e DOS do GaN a 105°K.



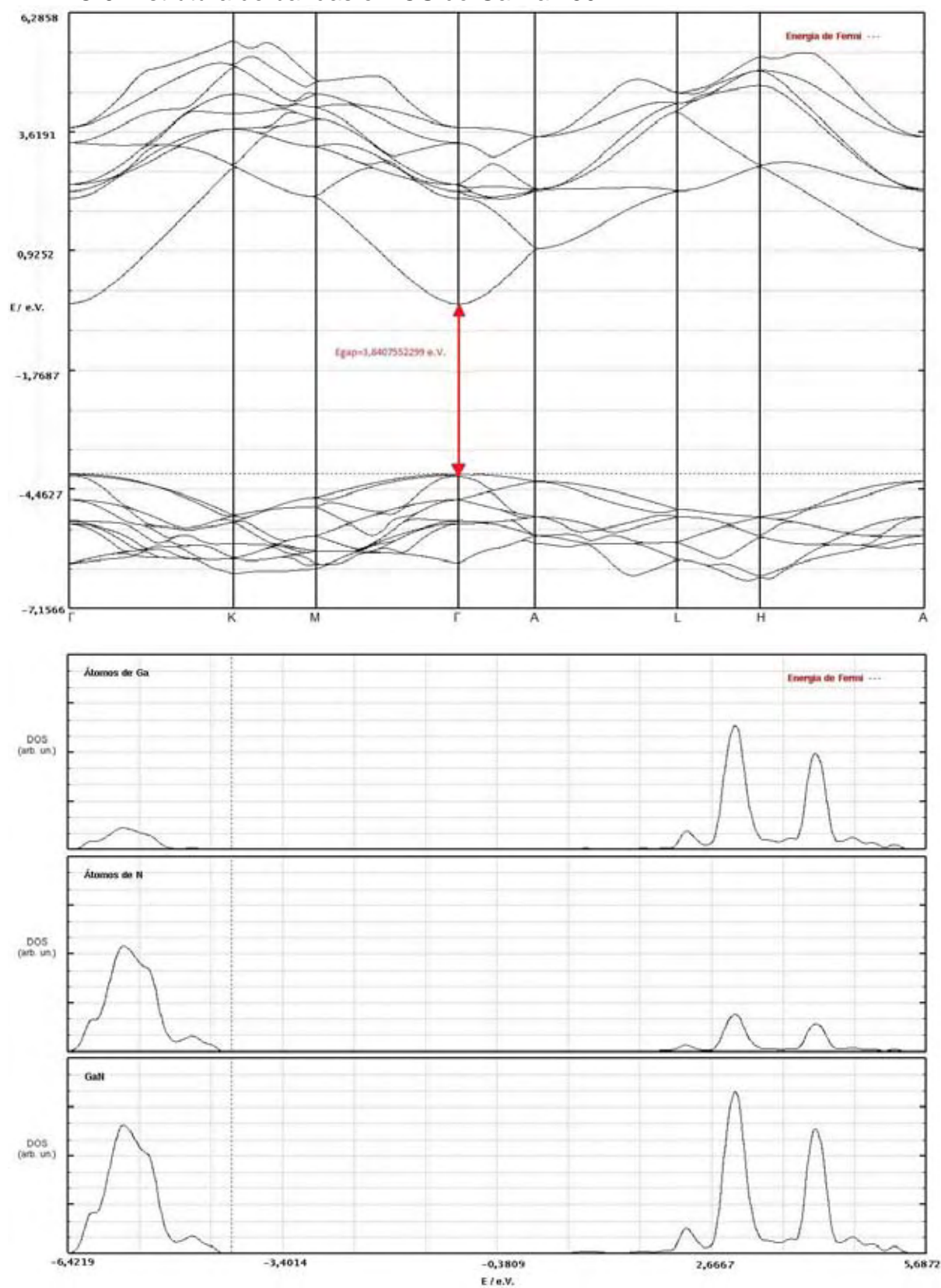
ANEXO 7: Estrutura de bandas e DOS do GaN a 120°K.



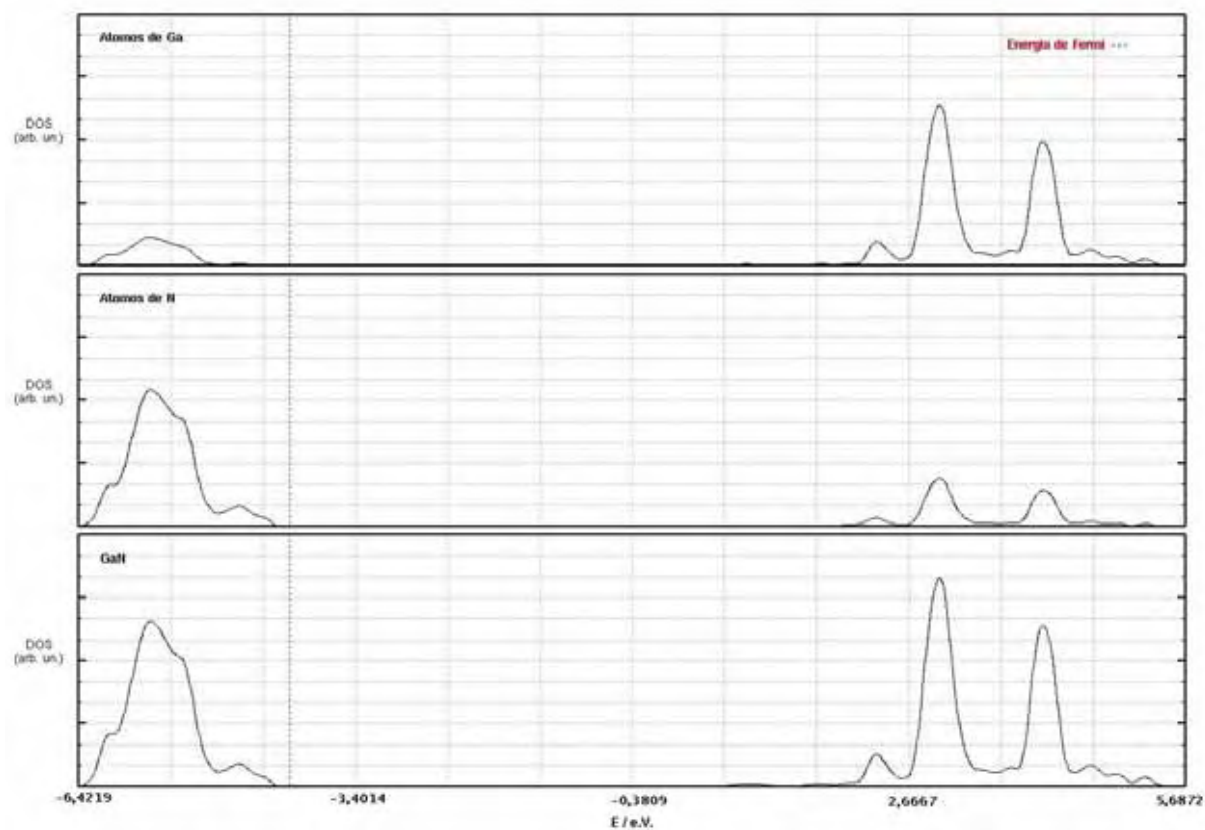
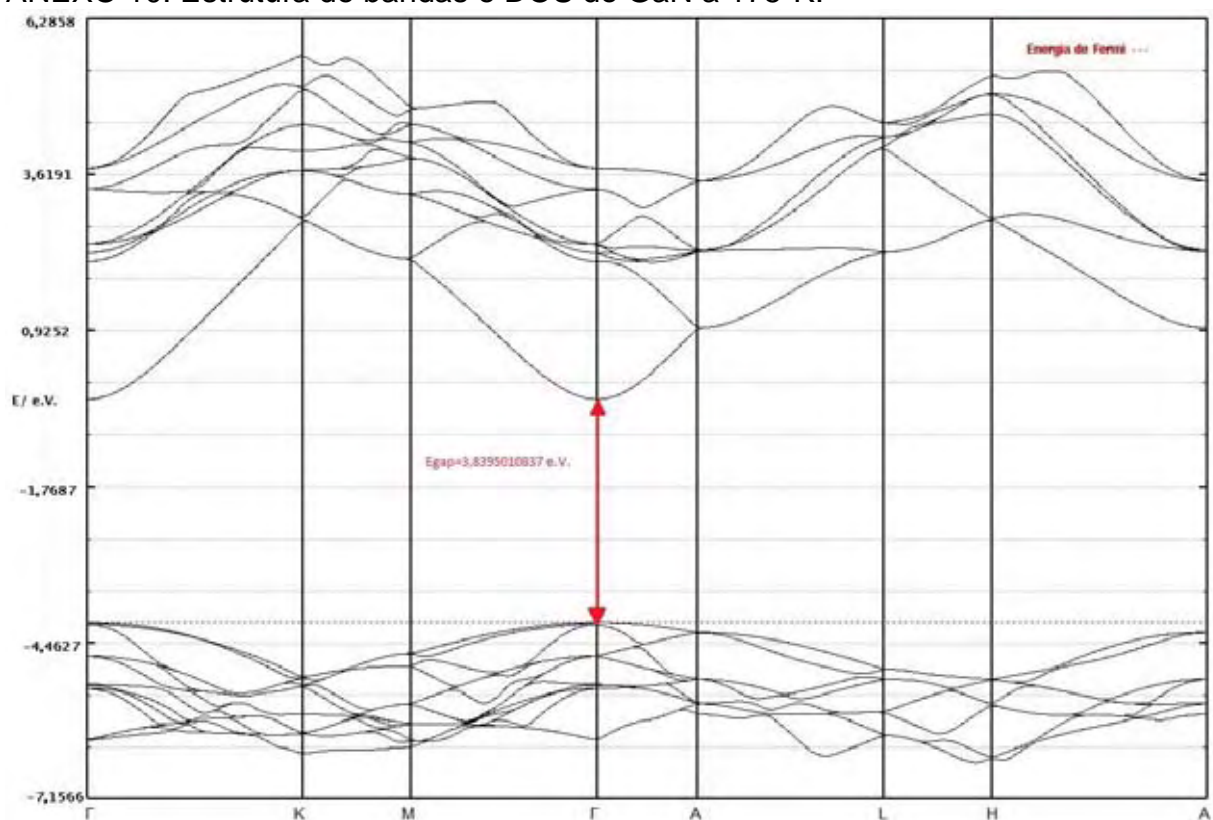
ANEXO 8: Estrutura de bandas e DOS do GaN a 135°K.



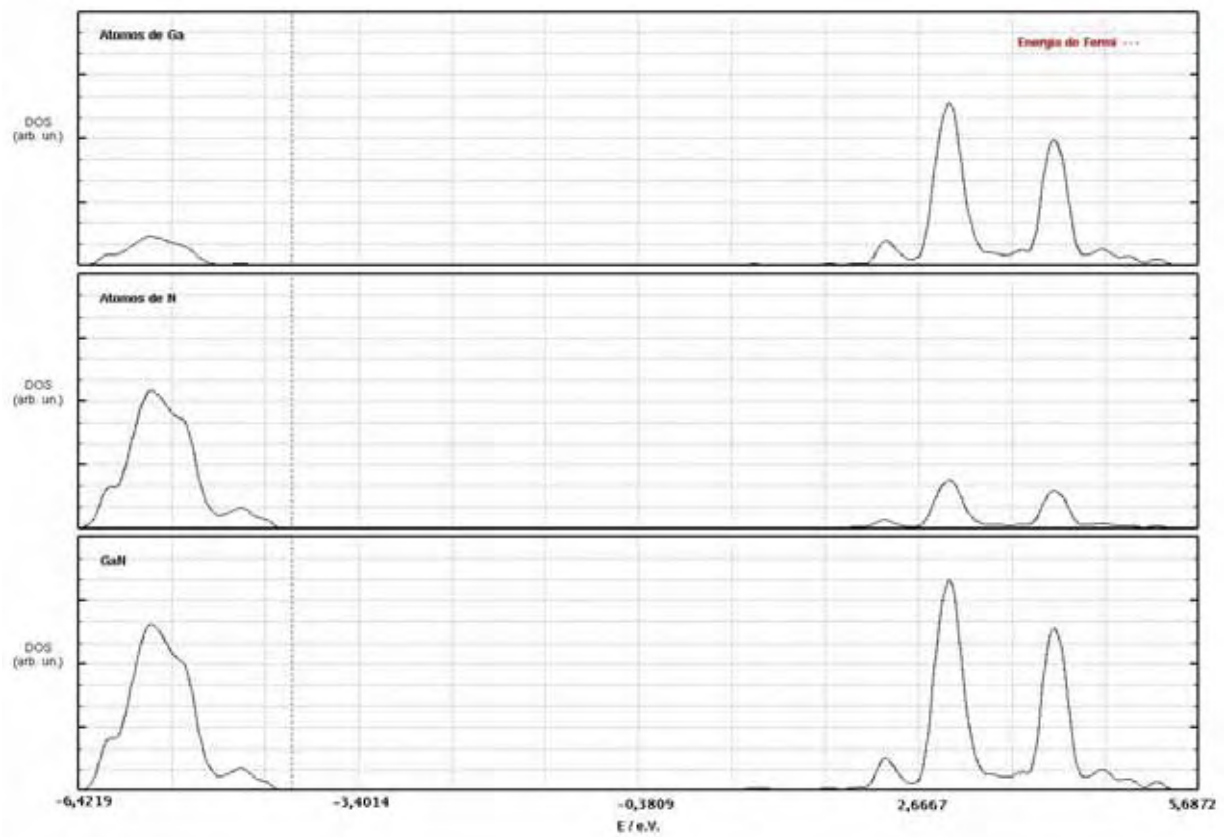
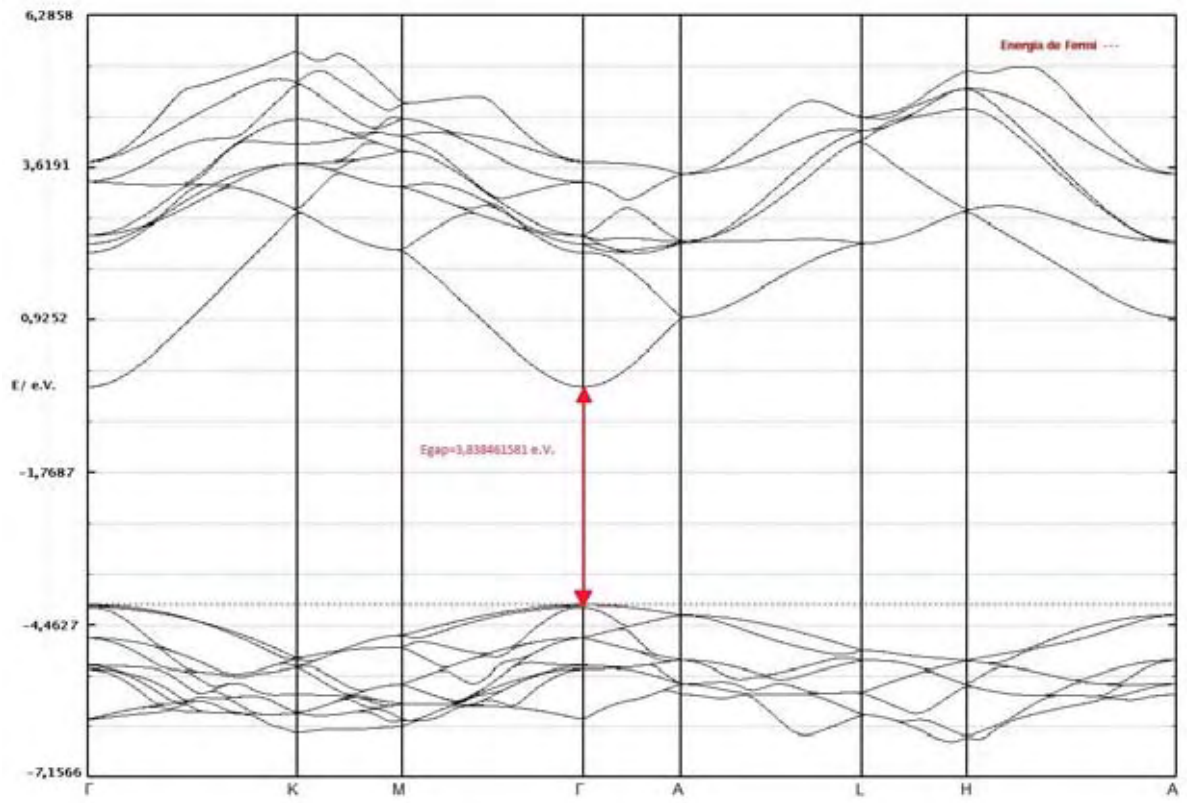
ANEXO 9: Estrutura de bandas e DOS do GaN a 150°K.



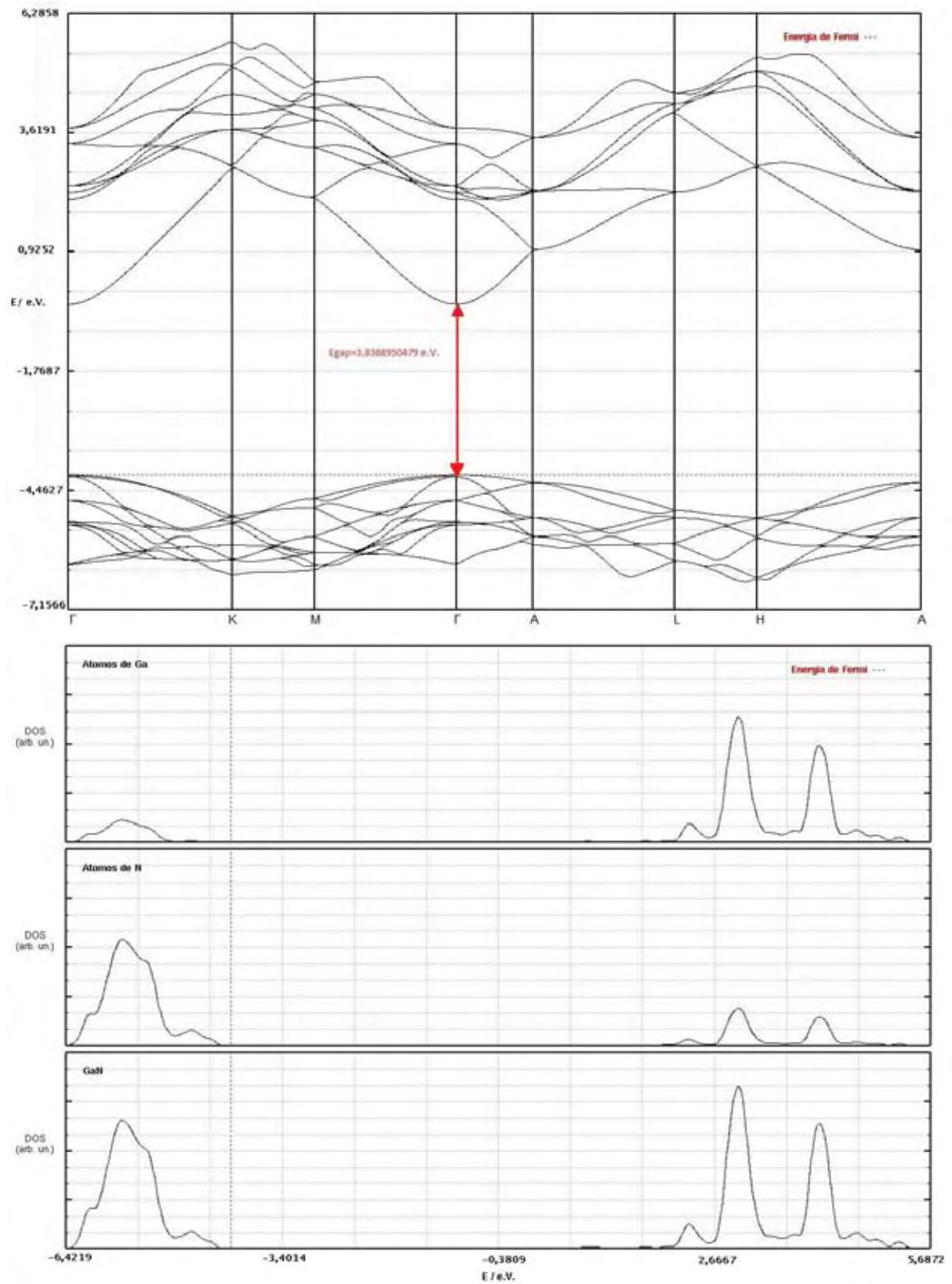
ANEXO 10: Estrutura de bandas e DOS do GaN a 175°K.



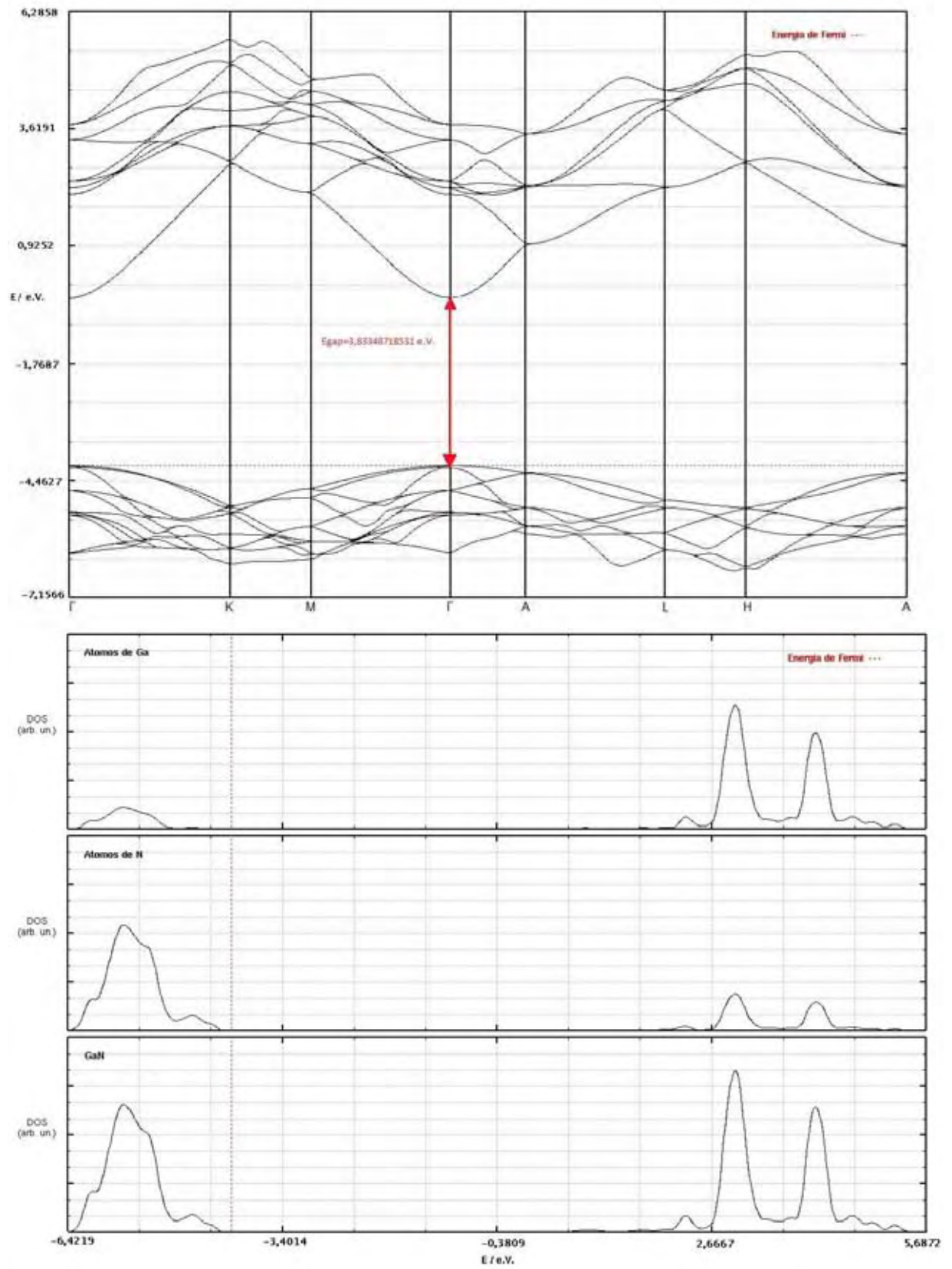
ANEXO 11: Estrutura de bandas e DOS do GaN a 200°K.



ANEXO 12: Estrutura de bandas e DOS do GaN a 225°K.



ANEXO 13: Estrutura de bandas e DOS do GaN a 250°K.



ANEXO 14: Estrutura de bandas e DOS do GaN a 298,1°K.

