

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Marcilene Cristina Gomes

**ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES
ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DO GaN E DO
SEMICONDUTOR MAGNÉTICO $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ NO *BULK* E
NA SUPERFÍCIE**

Bauru
2011

MARCILENE CRISTINA GOMES

**ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E
ELETRÔNICAS DO GaN E DO SEMICONDUTOR MAGNÉTICO $Ga_{1-x}Mn_xN$
NO *BULK* E NA SUPERFÍCIE**

Tese apresentada como requisito à obtenção do título de Doutor à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Aginaldo Robinson de Souza.

Bauru
2011

Gomes, Marcilene Cristina.

Estudo Teórico das Propriedades Estruturais e Eletrônicas do GaN e do Semicondutor Magnético $Ga_{1-x}Mn_xN$ no *Bulk* e na Superfície / Marcilene Cristina Gomes, 2011

164 f. : il.

Orientador: Aguinaldo Robinson de Souza

Tese (Doutorado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2011

1. Simulação Computacional. 2. Semicondutor. 3. Teoria do Funcional da Densidade. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

Dedicatória

**Tive a oportunidade de viver durante
minha formação o imaginário e a
ciência dos materiais, dois mundos
distintos, mas minha mãe (*in
memoriam*) tinha razão, tudo é
realizável se posso sonhar, e assim
esses dois mundos se unem.**

**OBRIGADA: a minha mãe por este
ensinamento, aos meus filhos por
terem entendido que sonho por eles,
ao Maluf por ter acreditado neste
sonho, à minha família e aos amigos
que contribuíram diretamente ou
indiretamente para a sua realização.**

Agradecimentos

Chegou o momento de olhar para o passado e verificar as marcas que deixamos ao longo dessa caminhada e descobrimos que as trilhas não são feitas por uma única pessoa, mas por um grupo de pessoas que expressam o próprio fazer da pesquisa, a coletividade, a ação de um grupo na busca de novos conhecimentos.

Assim, é o momento de agradecer a este grupo, expressando meus sinceros agradecimentos, sabendo de antemão que me esquecerei de algumas pessoas, mas não é relapso de minha parte, é que no decorrer deste tempo criei e cultivei os amigos 'velhos' e novos e são tantos que posso não dar conta desses 'muitíssimo obrigado', que é de direito de vocês, mas que é ao mesmo tempo difícil de expressá-lo; pois cada um de vocês merece um grande espaço nessa produção, quer por ter contribuído diretamente na confecção da tese ou por ter me oportunizado momentos de alegria que contribuíram para suportar o tempo de angústia.

Assim, dedico meus agradecimentos, através de algumas palavras, as pessoas que fizeram parte desta tese, querem diretamente ou indiretamente.

Ao Prof. Dr. Aguinaldo Robinson de Souza, orientador e amigo por ter, pela segunda vez, aberto as portas da UNESP/Bauru para a realização dos trabalhos de pós e principalmente por ter me orientado ao longo deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Armando Beltrán e todos os integrantes do Departamento de Química e Física Analítica I da Universitat Jaume I – Espanha, o qual não pode ser valorizado somente pelos seus comentários e

observações críticas a respeito do trabalho, mas pelo imenso incentivo e por ter acreditado na minha capacidade desde o primeiro contato, você é dessas pessoas que são indispensáveis. Obrigada, pelo trabalho e pela prazerosa convivência no Brasil e durante os períodos que passei na Espanha.

De modo particular, a contribuição dos pesquisadores, do Dr. Douglas Marcel Gonçalves Leite, Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva, Prof. Fernando Luis Barroso da Silva e Prof. Dr. Marcelo Nalin.

Aos colegas e grandes amigos, faço um agradecimento especial, sem vocês essa jornada na teria o significado que ela tem hoje, obrigada ao Leandro Moreira de Campos Pinto, André Luis de Jesus Pereira, Renata Abdallah Nogueira, Carmen Regina de Souza, André Luiz Fassone Canova e Rodrigo Garcia Toniato, pelas colaborações e pela prazerosa companhia durante esta jornada.

À Nágila El Chamy Maluf, Sarah El Chamy Maluf, Bruna Pastrello, Raffaella Ribeiro, Érica Mariana Guiglielmin e Thiago Bighetti, vocês enquanto amigos sabem mais do que todos como foi árdua a luta para chegar a esse fim, obrigada por terem me disponibilizado o tempo de vocês para me ouvir.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) da UNESP de Bauru pela formação proporcionada, ao Instituto Federal de Mato Grosso-Campus Cáceres pela liberação para efetuar este doutoramento e à FAPEMAT pelo suporte financeiro através de seu programa de bolsa de estudo.

RESUMO

Este trabalho é resultado de um estudo teórico sobre o GaN e o Semicondutor Magnético $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$, tanto para *bulk* (sólido) como para as superfícies nanoestruturadas mais estáveis, dada sua importância para o desenvolvimento como material spintrônico. Analisamos deste material suas propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas, a partir de cálculos periódicos baseados na teoria do Funcional da Densidade (DFT), com o funcional híbrido B3LYP, e também apresentamos resultados preliminares do estudo das propriedades magnéticas deste material. Realizamos um estudo pormenorizado das estruturas de bandas e da densidade de estados, do $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ *bulk* ($x \sim 0,02$ a $0,18$) quanto em superfícies ($x \sim 0,0$ a $0,17$) para os modelos de supercélula de 32 e 96 átomos *bulk* e modelos de superfícies com 12 e 24 camadas. Os resultados obtidos nos mostram que para concentrações acima de 6% ocorre um acréscimo na distância de ligação Mn-N na direção c , pelo fato do Mn apresentar um raio atômico superior ao Ga e propriedades físicas e químicas distintas. Para os cálculos com superfícies, foi realizada a substituição do Ga por Mn em diferentes posições relativas na superfície, sub-superfície e core, ocorrendo o aumento da energia total conforme os átomos de Mn se movem para os sítios mais internos da superfície e ao considerar a forma de equilíbrio baseada na estabilidade termodinâmica, os valores das energias superficiais das superfícies $(10\bar{1}0)$ e $(11\bar{2}0)$ do GaN wurtzita são as mais estáveis para a concentração de $\sim 8\%$. Com o aumento da concentração, ocorre nas estruturas de bandas uma diminuição do gap, tanto para o *bulk* quanto para as superfícies, porém ele se mantém direto no *bulk*, com exceção para

concentração de 18 %, e na superfície $(10\bar{1}0)$, enquanto que na superfície $(11\bar{2}0)$ o gap é indireto para as concentrações 6 e 17%. A análise da densidade de estados mostra uma contribuição dos orbitais N-2p nos níveis mais internos da banda de valência e do Mn-3d no topo da banda de valência, próximo ao nível de Fermi, e no mínimo da banda de condução. Em relação, as propriedades magnéticas, os cálculos iniciais apontam que os momentos magnéticos, associados aos átomos de Mn, aumentam quando se situam na superfície e que o momento magnético associado ao Mn, tanto para o *bulk* quanto para a superfície, é de aproximadamente $4\mu_B$ e não se altera com o aumento da concentração, resultados que são compatíveis com os dados experimentais disponíveis na literatura.

Palavras chave: III-Nitretos, DFT, Estrutura Eletrônica, Supercélula, *Bulk*, Superfície.

ABSTRACT

This work is the result of a theoretical study concerning GaN and the Magnetic Semiconductor $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$, in both the bulk and the most stable nanostructured surfaces, due to its importance in the development as spintronic material. We analyze the structural, energetic and electronic properties of this material, by means of periodic calculations based on the Functional Density Theory (DFT), at the hybrid functional B3LYP level, and also present the preliminary results of the study of the magnetic properties of this material. We carried out a detailed study of the band structures and the density of states, for both the $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ *bulk* ($x \sim 0,02$ a $0,18$) and its surfaces ($x \sim 0,0$ a $0,17$) using supercell models constituted by 32 and 96 atoms for the bulk and 12 and 24 atomic layers for the surface *slab* models. Our results show that for Mn concentrations above 6% there is an increase in the Mn-N bond distance in the *c* direction, due to the fact that the Mn has an atomic radius greater than that of the Ga and different physical and chemical properties. For the surface calculations, we substituted the Ga for the Mn in different positions relative to the external surface, sub-surface and core, it was observed that the total energy increased as the Mn atoms moved from the surface layer to the interior sites and when we consider the equilibrium shape based in the thermodynamic stability, the most stable surface energies for the $(10\bar{1}0)$ and $(11\bar{2}0)$ planes of wurtzite GaN are found for the $\sim 8\%$ Mn concentration. When the Mn concentration increases, the band gap decreases for the bulk as well as for the surfaces, the gap being direct for the bulk, except for the 18 % concentration, and for the $(10\bar{1}0)$ surface, whereas the gap is found indirect for the $(11\bar{2}0)$ surface for the concentrations 6

and 17%. The analysis of the density of states show the contribution of N-2p orbitals in the most internal levels of the valence and those of Mn-3d at the top of valence band, near the Fermi level, and at the minimum of conduction bands. Our preliminary calculations show that the magnetic moments associated with the Mn increased as the ion positions were placed closer to the surfaces and the magnetic moment of the Mn atoms, for the bulk as well as for the surface positions is near $4\mu_B$ and practically independent of the concentration. Our results are compatible with the experimental data available in the literature.

Keywords: III-Nitrides, DFT, Electronic Structure, Supercell, *Bulk*, Surface.

Lista de Abreviaturas

AFM – Antiferromagnético

BC – Banda de Condução

BV – Banda de Valência

BZ - Zona de Brillouin

DFT - Teoria do Funcional da Densidade

DMS - Semicondutores Magnéticos Diluídos

DOS - Densidade de Estados

EB - Estrutura de Bandas

FM - Ferromagnético

GGA - Aproximação do Gradiente Generalizado

HF - Hartree-Fock

HRTEM - Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução

HVPE - Epitaxia de Hidretos na Fase Gasosa

LCAO - Aproximação de Combinação Linear de Orbitais Atômicos

LD - Diodos a Laser

LDA - Aproximação da Densidade Local

LED - Diodos Emissores de Luz

MBE - Epitaxia por Feixe Molecular

MOCVD - Deposição Química do Vapor de Organometálicos

MOVPE - Epitaxia da Fase de Vapor de Organometálicos

OM - Orbital Molecular

RKKY - Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida

SCF - Campo autoconsistente

STM - Microscopia de Varredura por Tunelamento

TC - Temperatura de Curie

UV - Ultravioleta

Lista de Figuras

Figura 2.1: Representação esquemática da resolução das equações de Kohn-Shan para um ciclo auto-consistente.

Figura 2.2: Representação esquemática do modo operacional do programa CRYSTAL06.

Figura 3.1: Estrutura cristalina do cristal GaN wurtzita mostrando várias células unitárias. Átomos de Ga estão representados na cor roxa e N em azul.

Figura 3.2: Estrutura cristalina do cristal GaN wurtzita, modelo representando célula unitária. (a) $\text{Ga}_{16}\text{N}_{16}$ e (b) modelo com 27 células unitárias do $\text{Ga}_{48}\text{N}_{48}$. Átomos de Ga estão representados na cor rosa e N em azul.

Figura 3.3: Zona de Brillouin da célula unitária de simetria $P6_3mc$.

Figura 3.4: Célula unitária do cristal. (a) $\text{Ga}_{15}\text{Mn}_1\text{N}_{16}$ e (b) $\text{Ga}_{14}\text{Mn}_2\text{N}_{16}$, (c) $\text{Ga}_{13}\text{Mn}_3\text{N}_{16}$ wurtzita. O átomo de Ga está representado na cor rosa, o átomo de Mn de laranja e o átomo de N em azul.

Figura 3.5: Estrutura cristalina do cristal $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ wurtzita, modelo representando célula unitária. (a) $\text{Ga}_{47}\text{Mn}_1\text{N}_{48}$, (b) $\text{Ga}_{46}\text{Mn}_2\text{N}_{48}$, (c) $\text{Ga}_{45}\text{Mn}_3\text{N}_{48}$, (d) modelo com 27 células unitárias do $\text{Ga}_{45}\text{Mn}_3\text{N}_{48}$, (e) $\text{Ga}_{44}\text{Mn}_4\text{N}_{48}$, (f) modelo com 27 células unitárias do $\text{Ga}_{44}\text{Mn}_4\text{N}_{48}$, (g) $\text{Ga}_{42}\text{Mn}_6\text{N}_{48}$, (h) modelo com 27 células unitárias do $\text{Ga}_{42}\text{Mn}_6\text{N}_{48}$, (i) modelo com 27 células unitárias do $\text{Ga}_{41}\text{Mn}_7\text{N}_{48}$, (j) modelo com 27 células unitárias do $\text{Ga}_{40}\text{Mn}_8\text{N}_{48}$, (k) $\text{Ga}_{39}\text{Mn}_9\text{N}_{48}$ e (l) modelo com 27 células unitárias do $\text{Ga}_{39}\text{Mn}_9\text{N}_{48}$. O átomo de Ga está representado na cor rosa, o átomo de Mn de laranja e o átomo de N em azul.

Figura 3.6: Parâmetros de rede **a** (linha quadrado-traço vermelho ■), **c** (linha triângulo-traço azul ▲) (Å) e porcentagem de dopagem de Mn da célula unitária da estrutura tipo wurtzita do GaN (x%). As retas representam os ajustes lineares dos parâmetros de rede **a** (vermelha) e **c** (azul). As barras de erro foram omitidas, pois a precisão dos valores apresentados consta na quarta casa decimal para **c** e **a**.

Figura 3.7: Estruturas de bandas de energia do GaN puro (a) calculadas para as células unitárias contendo 4 átomos, (b) 32 átomos e (c) 96 átomos. As energias são referidas ao nível de Fermi.

Figura 3.8: Estrutura de bandas de energia do GaN puro acoplado a Densidade de estados (DOS) (a), Densidade de estados parcial do Ga (b), Densidade de estados parcial do N (c), e curva de dispersão de energia do topo da banda de valência e do mínimo da

banda de condução (d). As linhas tracejadas denotam a posição da energia de Fermi.

Figura 3.9: Estrutura de bandas de energia do GaN modelo supercélula 32 átomos acoplado a Densidade de estados (DOS) (a), Densidade de estados parcial do Ga (b), Densidade de estados parcial do N (c) e curva de dispersão de energia do topo da banda de valência e do mínimo da banda de condução (d). As linhas tracejadas denotam a posição da energia de Fermi.

Figura 3.10: Estrutura de bandas de energia do GaN modelo supercélula 96 átomos acoplado a Densidade de estados (DOS) (a), Densidade de estados parcial do Ga (b), Densidade de estados parcial do N (c) e curva de dispersão de energia do topo da banda de valência e do mínimo da banda de condução (d). As linhas tracejadas denotam a posição da energia de Fermi.

Figura 3.11: EB acoplado a DOS total e parcial para $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ (a) ($x = 0,0208$), (b) ($x = 0,0417$) e (c) ($x = 0,0625$). O zero da escala de energia foi ajustado a energia de Fermi e as linhas tracejadas denotam a posição da energia de Fermi.

Figura 3.12: EB acoplado a DOS total e parcial para $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ (a) ($x = 0,0833$), (b) ($x = 0,1250$), (c) ($x = 0,1458$) e (d) ($x = 0,1667$). O zero da escala de energia foi ajustado a energia de Fermi e as linhas tracejadas denotam a posição da energia de Fermi.

Figura 3.13: EB acoplado a DOS total e parcial para $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ ($x = 0,1875$). O zero da escala de energia foi ajustado a energia de Fermi e as linhas tracejadas denotam a posição da energia de Fermi.

Figura 3.14: DOS parcial para $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ ($x = 0,0208$). (a) orbitais atômicos do Ga, (b) orbitais atômicos do N, (c) orbitais atômicos do Mn. O zero da escala de energia foi ajustado a energia de Fermi e as linhas tracejadas denotam o gap teórico.

Figura 3.15: DOS parcial para $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ ($x = 0,0417$). (a) orbitais atômicos do Ga, (b) orbitais atômicos do N, (c) orbitais atômicos do Mn. O zero da escala de energia foi ajustado a energia de Fermi e as linhas tracejadas denotam o gap teórico.

Figura 3.16: DOS parcial para $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ ($x = 0,0625$). (a) orbitais atômicos do Ga, (b) orbitais atômicos do N, (c) orbitais atômicos do Mn. O zero da escala de energia foi ajustado a energia de Fermi e as linhas tracejadas denotam o gap teórico.

Figura 3.17: DOS parcial para $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ ($x = 0,0833$). (a) orbitais atômicos do Ga, (b) orbitais atômicos do N, (c) orbitais atômicos do Mn. O zero da escala de energia foi ajustado a energia de Fermi e as linhas tracejadas denotam o gap teórico.

Figura 3.18: DOS parcial para $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ ($x = 0,1250$). (a) orbitais atômicos do Ga, (b) orbitais atômicos do N, (c) orbitais atômicos do Mn. O zero da escala de energia foi ajustado a energia de Fermi e as linhas tracejadas denotam o gap teórico.

Figura 3.19: DOS parcial para $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ ($x = 0,1458$). (a) orbitais atômicos do Ga, (b) orbitais atômicos do N, (c) orbitais atômicos do Mn. O zero da escala de energia foi ajustado a energia de Fermi e as linhas tracejadas denotam o gap teórico.

Figura 3.20: DOS parcial para $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ ($x = 0,1667$). (a) orbitais atômicos do Ga, (b) orbitais atômicos do N, (c) orbitais atômicos do Mn. O zero da escala de energia foi ajustado a energia de Fermi e as linhas tracejadas denotam o gap teórico.

Figura 3.21: DOS parcial para $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ ($x = 0,1875$). (a) orbitais atômicos do Ga, (b) orbitais atômicos do N, (c) orbitais atômicos do Mn. O zero da escala de energia foi ajustado a energia de Fermi e as linhas tracejadas denotam o gap teórico.

Figura 4.1: Modelos de superfícies de facetas com doze camadas de GaN. (a) $(10\bar{1}0)$ e (b) $(11\bar{2}0)$. As bolas azuis e vermelhas representam os átomos de Ga e N, respectivamente.

Figura 4.2: Modelo proposto para a forma de equilíbrio das nanocolunas de GaN.

Figura 4.3: Representação do modelo proposto para a forma de equilíbrio das nanocolunas de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ ($x = 0,1667$).

Figura 4.4: Estrutura de bandas acoplada a DOS total projetado sobre os orbitais atômicos do GaN puro para as superfícies. (a) $(10\bar{1}0)$ e $(11\bar{2}0)$ e (c) zona de Brillouin primitiva. O zero da escala de energia foi ajustado a energia de Fermi e as linhas tracejadas denotam a posição da energia de Fermi.

Figura 4.5: DOS projetado para GaN puro. (a) e (c) orbitais atômicos do Ga das superfícies $(10\bar{1}0)$ e $(11\bar{2}0)$, respectivamente e (b) e (d) orbitais atômicos do N das superfícies $(10\bar{1}0)$ e $(11\bar{2}0)$, respectivamente. O zero da escala de energia foi ajustado a energia de Fermi e as linhas tracejadas denotam o gap teórico.

Figura 4.6: Estrutura de bandas acoplada a DOS total e projetado sobre os orbitais atômicos do $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ ($x = 0,0833$) para as superfícies. (a) $(10\bar{1}0)$ e (b) $(11\bar{2}0)$. O zero da escala de energia foi ajustado a energia de Fermi e as linhas tracejadas denotam a posição da energia de Fermi.

Figura 4.7: DOS projetado para $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$. (a) e (d) orbitais atômicos do Ga das superfícies $(10\bar{1}0)$ e $(11\bar{2}0)$, respectivamente, (b) e (e) orbitais

atômicos do N das superfícies $(10\bar{1}0)$ e $(11\bar{2}0)$, respectivamente e (c) e (f) orbitais atômicos do Mn das superfícies $(10\bar{1}0)$ e $(11\bar{2}0)$, respectivamente. O zero da escala de energia foi ajustado a energia de Fermi e as linhas tracejadas denotam o gap teórico.

Figura 5.1: Representação esquemática de um semiconductor extrínseco tipo p (dopagem substitucional).

Figura 5.2: Parte oscilante da energia de interação RKKY. x é proporcional ao produto do vetor de onda de Fermi e a distância do momento magnético localizado.

Figura 5.3: Distribuição angular dos orbitais d. Os orbitais d_z^2 e $d_{x^2-y^2}$, são agrupados no nível e_g e os orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} são agrupados no nível t_{2g} . (Extraído de <http://faculty.uml.edu/ndeluca/84.334/topics/topic6.htm>).

Figura 5.4: Representação esquemática do efeito do campo cristalino.

Figura 5.5: Estrutura de banda do $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ ($x = 0,0208$) no estado ferromagnético. (a) bandas de elétrons com spin majoritário, (b) bandas de elétrons com spin minoritário. As bandas do Mn são mostradas por círculos semipreenchidos (◐). O zero da escala de energia foi ajustado a energia de Fermi e as linhas tracejadas denotam a posição da energia de Fermi.

Figura 5.6: Estrutura de banda do $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ ($x = 0,04167$) no estado ferromagnético. (a) bandas de elétrons com spin majoritário, (b) bandas de elétrons com spin minoritário. As bandas do Mn são mostradas por círculos semipreenchidos (◐). O zero da escala de energia foi ajustado a energia de Fermi e as linhas tracejadas denotam a posição da energia de Fermi.

Figura 5.7: Estrutura de banda do $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ ($x = 0,0625$) no estado ferromagnético. (a) bandas de elétrons com spin majoritário, (b) bandas de elétrons com spin minoritário. As bandas do Mn são mostradas por círculos semipreenchidos (◐). O zero da escala de energia foi ajustado a energia de Fermi e as linhas tracejadas denotam a posição da energia de Fermi.

Figura 5.8: Estrutura de banda do $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ ($x = 0,0833$) no estado ferromagnético. (a) bandas de elétrons com spin majoritário, (b) bandas de elétrons com spin minoritário. As bandas do Mn são mostradas por círculos semipreenchidos (◐). O zero da escala de energia foi ajustado a energia de Fermi e as linhas tracejadas denotam a posição da energia de Fermi.

Figura 5.9: DOS spin-polarizada para $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$, projetado sobre os orbitais atômicos 3d do Mn. (a) $x = 0,0208$, (b) $x = 0,0417$, (c) $x = 0,0625$ e

(d) $x = 0,0833$. O zero da escala de energia foi ajustado a energia de Fermi e as linhas tracejadas denotam o gap teórico.

Figura 5.10: DOS spin-polarizada para $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ projetado sobre os orbitais atômicos 2p do N. (a) $x = 0,0208$, (b) $x = 0,0417$, (c) $x = 0,0625$ e (d) $x = 0,0833$. O zero da escala de energia foi ajustado a energia de Fermi e as linhas tracejadas denotam o gap teórico.

Figura 5.11: Estrutura de banda do $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ no estado ferromagnético. (a) superfície $(10\bar{1}0)$ concentração ($x = 0,08$) bandas de elétrons com spin majoritário e minoritário, (b) superfície $(11\bar{2}0)$ concentração ($x = 0,08$) bandas de elétrons com spin majoritário e minoritário, (c) superfície $(10\bar{1}0)$ concentração ($x = 0,017$) bandas de elétrons com spin majoritário e minoritário e (d) superfície $(11\bar{2}0)$ concentração ($x = 0,017$) bandas de elétrons com spin majoritário e minoritário. As bandas do Mn são mostradas por círculos semipreenchidos (◐). O zero da escala de energia foi ajustado a energia de Fermi e as linhas tracejadas denotam a posição da energia de Fermi.

Figura 5.12: DOS spin-polarizada do $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$, projetado sobre os orbitais atômicos 3d do Mn. (a) superfície $(10\bar{1}0)$ $x = 0,08$, (b) superfície $(10\bar{1}0)$ $x = 0,17$, (c) superfície $(11\bar{2}0)$ $x = 0,08$ e (d) superfície $(11\bar{2}0)$ $x = 0,17$. O zero da escala de energia foi ajustado a energia de Fermi e as linhas tracejadas denotam o gap teórico.

Lista de Tabelas

Tabela 3.1: Dados estruturais experimentais do $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ por refinamento de Rietveld e teórico* dos parâmetros de rede **a** e **c**, coordenada interna **u**, **cla** (Å); volume (Å³) e energia por número de unidades de célula primitiva na supercélula **E/L** (eV).

Tabela 3.2: Dados estruturais experimentais do $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ por refinamento de Rietveld* e teórico** da distância de ligação (Å), na direção **a** e **b**, na direção **c**, ângulo de ligação (graus), na direção **a** e **b** (**α**) e na direção **c** (**β**).

Tabela 3.3: Dados estruturais teóricos do $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ da distância de interação (Å), na direção **a** e **b** e na direção **c**.

Tabela 3.4: Distâncias (eV) das curvas de dispersão de energia que compõem a BV e BC do $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$.

Tabela 4.1: Valores calculados para modelos de superfícies de GaN com baixo índice. Energia de superfície E_{surf} (J. m⁻²), Energia do gap E_{gap} (eV), número de camadas **N**, largura x-, y- e z- (Å), posições de relaxação das superfícies para Ga e N, Δx , Δy e Δz (Å).

Tabela 4.2: Energia de Superfície (J m⁻²) para as superfícies (10 $\bar{1}$ 0) e (11 $\bar{2}$ 0) do $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ (x = 0,04 – 0,17).

Tabela 4.3: Energia de Superfície (J m⁻²), calculada a partir da equação 4.2b, para as superfícies (10 $\bar{1}$ 0) e (11 $\bar{2}$ 0) do $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ (x = 0,04 – 0,17).

Tabela 4.4: Energia do gap, E_{gap} (eV) para as superfícies (10 $\bar{1}$ 0) e (11 $\bar{2}$ 0) para o sistema $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ (x = 0,0 – 0,17).

Tabela 5.1: Momento Magnético do átomo de Mn (μ_B) para o sistema $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ (x = 0,04 – 0,17).

Sumário

1. Introdução	20
1.1 Semicondutores Nitretos do Grupo III	20
1.2. Simulação Computacional: a conexão entre o teórico e experimental ...	26
1.3 Objetivos.....	28
2. Fundamentos Teóricos.....	29
2.1 Introdução.....	29
2.2 Equação de Schrödinger.....	31
2.3 Aproximação de Born-Oppenheimer	33
2.4 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	35
2.4.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn.....	36
2.4.2 As equações de Kohn-Sham	41
2.4.3 Aproximações para o termo de troca-correlação	44
2.5. O Programa CRYSTAL06	46
3. Propriedades Eletrônicas do GaN e $Ga_{1-x}Mn_xN$	51
3.1 Parâmetros Computacionais	51
3.2. Estrutura do Cristal GaN	53
3.3. Propriedades Estruturais.....	57
3.4 Estrutura de Bandas e Densidade de Estados	70
3.4.1 GaN puro	70
3.4.2 GaN dopado com Mn.....	80
4. Propriedades Eletrônicas e Termodinâmicas da Superfície do GaN e do $Ga_{1-x}Mn_xN$	102
4.1 Introdução.....	102
4.2 Modelo e método computacional	105
4.3. Propriedades Estruturais.....	107
4.3.1 <i>Bulk</i>	107

4.3.2. Superfícies.....	107
4.3.3. Estrutura Eletrônica das Superfícies	116
5. Propriedades Ferromagnéticas do DMS $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$	126
5.1 Introdução.....	126
5.2. Semicondutores Magnéticos Diluídos	127
5.3. Estrutura de Bandas e Densidade de Estados do DMS $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$	132
6. Conclusão	150
7. Perspectivas Futuras	153
Referências.....	154

1. Introdução

1.1 Semicondutores Nitretos do Grupo III

O interesse por materiais do grupo III-V tem aumentado ao longo da última década, devido as suas excelentes propriedades químicas e físicas, que inclui estabilidade termodinâmica, gap de energia largo, excelente condutividade térmica, dentre outras, sendo que estas propriedades os tornam potenciais candidatos para o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos e eletrônicos para alta potência e temperatura [1-20].

Na realidade esse interesse, já se fazia presente na década de 80 do século XX; pois com o advento das técnicas de crescimento de cristais, como a Epitaxia de Hidretos na Fase Gasosa (HVPE – *Hydride Vapour Phase Epitaxy*), conseguiu a produção de filmes de GaN com novas propriedades. Os primeiros dispositivos foram elaborados por Shuji Nakamura, na referida década, com a produção dos diodos emissores de luz (LED - *Light Emitting Diodes*) e dos diodos de laser (LD - *Laser Diodes*). Os primeiros LED's foram produzidos a partir do GaN, que opera na região verde-azul do espectro eletromagnético, enquanto que os LD's operam em um amplo intervalo do espectro, como é o caso do primeiro LD produzido, o InGaN, que emite luz no ultravioleta [2, 15-17, 19].

A partir destes trabalhos surgiu o interesse por estes materiais e vários esforços foram realizados para crescer filmes de alta qualidade sobre diferentes substratos em diversas condições, o que levou ao surgimento de novos compostos de nitretos do grupo III e suas ligas ternárias e quaternárias.

Dentre estes materiais o AlN, InN e GaN, foram os mais estudados por serem adequados para emissão de luz e por apresentarem gap direto [21-25], no entanto os compostos do grupo III-nitretos, são de difícil preparação pela sua forma de cristalização, que pode ser do tipo *zinc blend* ou *wurtzita*, como é o caso do AlN, InN e GaN que à temperatura ambiente são termodinamicamente estáveis e apresentam estrutura hexagonal *wurtzita* [26].

Estes semicondutores têm a característica de apresentar gap direto com uma variedade de valores, o que os torna adequados para a emissão de luz, sendo que o InN apresenta menor gap, com o valor de 1,9 eV, enquanto que o gap do GaN vale 3,4 eV e do AlN e 6,2 eV [23], na região do ultravioleta (UV). Assim, teoricamente ao combinarmos estes materiais para formar ligas ternárias e quaternárias, podemos ter qualquer valor para o gap de energia dentro deste intervalo. Outro ponto importante em relação a estes materiais é que eles apresentam ligações químicas fortes, baixa constante dielétrica, elevada condutividade termica, alto ponto de fusão, elevada dureza e módulo de compressibilidade [27].

Porém, a produção de ligas a partir destes compostos não é tão simples, pois apresentam uma grande diferença entre seus parâmetros de rede, principalmente devido ao substrato usado no qual são crescido, o que dificulta a preparação de uma liga homogênea que não alterasse as propriedades eletrônicas desejadas. Outra dificuldade na preparação da liga encontra-se na manutenção da temperatura, pois o seu aumento provoca instabilidade da liga.

Com o intuito de contornar estes problemas, foram desenvolvidas novas técnicas para a produção de ligas, dentre elas a Epitaxia por Feixe

Molecular (MBE - *Molecular Beam Epitaxy*), Deposição Química do Vapor de Organometálicos (MOCVD - *Metal-Organic Chemical Vapor Deposition*), RF *Magnetron Sputtering* dentre outros [28-30], bem como dos métodos de caracterização para controle do crescimento de materiais, como a Microscopia de Varredura por Tunelamento (STM – *Scanning Tunneling Microscopy*) [31], o que possibilitou o desenvolvimento de dispositivos com estes compostos binários e a obtenção de ligas ternárias cúbicas de InGaN, InAlN e AlGaIn [32-35].

A vantagem das ligas destaca-se pelo fato de permitir o controle do gap e do parâmetro de rede relativo ao plano de crescimento, obtendo novas estruturas com o mesmo parâmetro de rede e camadas sujeitas a uma tensão ajustável dentro do plano, enquanto que as ligas quaternárias tem a capacidade de proporcionar uma junção térmica com o GaN, o que pode ser uma vantagem no crescimento [36]. Porém, o obstáculo ao crescimento da liga quaternária dos nitretos do grupo III, com uma qualidade cristalina aceitável, está relacionado com a determinação da temperatura ótima de crescimento, isto porque os compostos com alumínio necessitam usualmente de temperaturas de crescimento elevadas, enquanto que a incorporação de índio na liga exige temperaturas mais reduzidas.

Em virtude destes fatos até o momento não foi 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 envolvendo ligas quaternárias vem sendo desenvolvidos com sucesso, dentre eles estão as aplicações dos LD's, que emitem ondas eletromagnéticas na

região UV, que são formados por um sistema AlGaInN/GaInN [37], enquanto que os LED's e LD's, formados por um sistema AlGaInN/AlGaInN [38,39], emitem comprimentos de onda ainda mais curtos.

Outra maneira de se desenvolver dispositivos mais eficientes é através da manipulação de outros graus de liberdade do sistema físico, que foi responsável pelo desenvolvimento da spintrônica, que trabalha com a carga e o spin do elétron. Esta tecnologia permite desenvolver materiais que possuam tanto características semicondutoras quanto magnéticas [40], como heteroestruturas formadas pela intercalação de camadas de materiais semicondutores e camadas de materiais metálicos magnéticos [41-42] e ligas adicionando-se íons magnéticos, em geral um metal de transição a um material semicondutor não magnético (hospedeiro) [43].

Porém dois aspectos são primordiais para a construção destes materiais (i) a Temperatura de Curie (TC) que deve ser a mais alta possível, para que estes materiais possam ser ferromagnéticos a temperatura ambiente e (ii) o material hospedeiro que deve ser compatível com os materiais já utilizados em dispositivos eletrônicos [44].

Na busca de materiais para a produção de dispositivos spintrônicos, surge uma nova classe de materiais chamada de Semicondutores Magnéticos Diluídos (DMS – Diluted Magnetic Semiconductor), que apresentam como um potencial para aplicações em vários tipos de dispositivos [45-47]. A formação dos materiais DMS se dá basicamente pela dopagem de um semicondutor por íons magnéticos, que é responsável pela produção de momento magnético no material. Entre as várias aplicações dos DMS's destacam-se a memória magnética de acesso randômico, o spin-diodo, o spin-transistor e sensores

magnéticos, bem como a possibilidade de promover, em um único dispositivo, a integração entre comunicação, memória e processamento digital.

Ao final dos anos 90 do século XX, os estudos experimentais já conheciam que o DMS $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, com $x \sim 0,05$, apresentava quase todas as características de um DMS de uso prático, ou seja, apresentava propriedades ferromagnéticas e semicondutoras sem apresentar segregação de Mn ou Mn de fase secundária [48-49], sendo que sua aplicação prática em dispositivos spintrônicos era dificultada pela temperatura; pois o ferromagnetismo ocorria somente abaixo de 140K.

Recentemente, indicações teóricas [47,50-53] apontam que semicondutores de gap largo, como GaN, ZnO e TiO_2 , podem apresentar ferromagnetismo, à temperaturas acima do ambiente, desde que encontre concentrações adequadas dos íons magnéticos de dopagem, como Mn, Fe e Co. Com estas previsões desencadeou uma série de estudos experimentais para o controle das propriedades ferromagnéticas neste sistema. Dentre estes estudos teóricos o $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ é um grande desafio para trabalhos experimentais com DMS's, principalmente para conseguir a concentração adequada de Mn no regime diluído, ou seja, incorporar o Mn uniformemente nos sítios do Ga, sem que ocorra a segregação ou fase secundária. Pois, trabalhos experimentais com DMS's para altas concentrações de Mn substitucional ao Ga, somente podem ser obtidos para processos de crescimento que se encontravam longe do equilíbrio termodinâmico, isto devido a baixa solubilidade sólida do Mn no GaN. [54].

A obtenção de GaMnN de alta qualidade é realizada, principalmente, usando as técnicas como MBE e a Epitaxia da Fase de Vapor de

Organometálicos (MOVPE - Metalorganic Vapor Phase Epitaxy), com vários trabalhos experimentais indicando a presença de fase ferromagnética [55-58], mas o fato de utilizarem energia térmica apresentam problemas com o Mn a baixas concentrações e a formação fases secundárias, como foi demonstrado posteriormente, que os filmes de GaMnN com concentração de Mn em torno de (~ 1%) pela técnica de epitaxia por MOVPE, não são ferromagnéticos e sim puramente paramagnéticos. [59-60].

Com isto, a utilização de técnicas alternativas para o entendimento das propriedades do $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ com comportamento magnético se transformou em um grande potencial, e os primeiros trabalhos com a técnica *sputtering* na preparação de filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ em diferentes concentrações ($x = 0,02 - 0,18$) que apresentou resultados onde a incorporação do Mn mesmo em altas concentrações, não apresentava segregação de Mn ou formação de fases secundárias [61-63].

Entretanto, apesar do avanço tecnológico na concepção e fabricação destes dispositivos optoeletrônicos, pouco se sabe sobre os mecanismos fundamentais do crescimento epitaxial e como os átomos se distribuem sobre a superfície do substrato. Assim, faz-se necessário, um conhecimento detalhado das propriedades estruturas, eletrônicas e magnéticas destes materiais para a compreensão das características dos dispositivos e melhoria do seu desempenho.

1.2. Simulação Computacional: a conexão entre o teórico e experimental

A simulação computacional é importante por fornecer um modelo que se encontra mais próximo do real e apresentar uma visão microscópica que contribui no estudo macroscópico realizado pelo experimental. De acordo com a escolha do método computacional, ele apresenta resultados com boa concordância no estudo das propriedades estruturais, eletrônica e óptica dos materiais, em relação aos dados experimentais [64], além de complementar, auxiliar e dar subsídios na interpretação dos resultados e eliminar o excessivo número de amostras que ocorre em alguns casos.

As novas formas de processamento dos computadores, com o avanço da sua velocidade e da memória, permitiram que as simulações computacionais tornassem um importante instrumento para o estudo da Natureza; pois a partir dela é possível modelar os fenômenos físicos e testar modelos teóricos e experimentais já existentes, bem como tratar problemas cujas soluções analíticas são bastante complexas ou ainda inexistentes. Com o aumento da capacidade computacional foi possível criar modelos mais sofisticados que possibilitaram novas interpretações e o melhor entendimento do funcionamento da Natureza, em particular para a área de Ciências de Materiais.

Os resultados das simulações computacionais podem ser comparados diretamente com os resultados experimentais, ajudando-os a entender e interpretar seus resultados, bem como explorar regiões que são inacessíveis experimentalmente ou que os seus custos operacionais, tanto em tempo como monetariamente, são relativamente dispendiosos, como é o caso das pesquisas em centros com instalações avançadas.

O sucesso, nos últimos anos, da consolidação das simulações computacionais aplicadas à Ciência dos Materiais, particularmente, deve-se à capacidade de tratar os materiais em diferentes detalhes e em diferentes escalas de tempo-espço, explorando os sistemas macroscopicamente e microscopicamente, para tanto se usa ‘métodos do contínuo’, ‘simulações atomísticas’ e, finalmente, utiliza-se métodos de primeiros princípios, em que são diretamente consideradas as interações eletrônicas.

Assim, estudamos as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas por meio de cálculos de primeiros princípios, sendo que a simulação computacional permitiu a conexão entre o experimental e o teórico, formando uma tríade em que os resultados da simulação computacional foram analisados com os dados experimentais e os resultados teóricos.

Visando aplicações no novo campo da spintrônica, para o estudo do GaN puro e o $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ do tipo wurtzita, tanto no *bulk* quanto na superfícies, com diferentes concentrações de Mn, foi utilizada a Teoria do Funcional da Densidade (DFT – *DensityFunctionalTheory*), implementada através do programa CRYSTAL06, sendo que a inserção do Mn na rede foi substitucional ao Ga, com construção de modelos de supercélula para analisar as diferentes concentrações do Mn.

A organização desta tese se apresenta da seguinte forma: no capítulo 2, apresentamos a teoria em que os cálculos de estrutura eletrônica são baseados e uma breve descrição do programa utilizado; no capítulo 3, mostramos os resultados obtidos para o GaN e o $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ no *bulk*; no capítulo 4 resultados sobre as superfícies nestes sistemas; no capítulo 5 resultados sobre as propriedades magnéticas do $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ *bulk* e superfície;

no capítulo 6 conclusão geral dos resultados deste trabalho e no capítulo 7 perspectivas futuras.

1.3 Objetivos

Como mencionado anteriormente, os objetivos gerais desta tese é estudar os efeitos da incorporação de Mn nas propriedades estruturais e eletrônicas em filmes de GaN, preparado pela técnica de RF *Magnetron Sputtering*, a partir de cálculos periódicos baseados na teoria DFT, com o funcional híbrido B3LYP, e estudos preliminares das propriedades magnéticas.

Esta pesquisa é uma investigação estrutural e eletrônica, com análise das propriedades eletrônicas e da densidade de estados do GaN e $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ em *bulk* e superfície com modelo de supercélula para o *bulk* e modelos de superfícies com diferentes números de camadas, cujos resultados foram comparados com os dados experimentais.

2. Fundamentos Teóricos

Neste capítulo apresentaremos uma descrição das principais teorias da Mecânica Quântica e da Teoria do Funcional da Densidade e um breve relato do programa computacional utilizado para obter nossos resultados.

2.1 Introdução

Com o advento da mecânica quântica no início do século XX e seu posterior desenvolvimento, surge a simulação computacional com software apropriado e computadores com capacidade cada vez melhores. Assim, com estas técnicas computacionais foi possível simular modelos para átomos, moléculas e sólidos, com diversas investigações nas diferentes áreas do conhecimento.

Porém, todo modelo introduz aproximações, quanto mais átomos e elétrons tem nosso sistema necessitamos de mais aproximações para poder estudá-lo em um tempo de cálculo razoável, e estas aproximações introduzem incertezas nos resultados.

Por isto a simulação computacional requer um grande esforço computacional para a realização dos cálculos, e devem-se escolher métodos e técnicas adequados para que a confiabilidade da modelagem do estado sólido seja representativa para o sistema em estudo, além da escolha do conjunto de bases [65-67]. O método, as bases e as técnicas escolhidas serão sempre um compromisso entre a precisão e a capacidade computacional.

Outro fato a ser considerado é que não existe, em nenhum modelo, uma resolução direta do problema da correlação eletrônica, que está presente em sistemas de muitas partículas, por isto existem diversos funcionais propostos para as aproximações de correlação e troca.

Em um cristal, usam-se os funcionais para aproximar e resolver a equação de Schrödinger (sistema não relativístico) para um potencial periódico, com $V(\vec{r} + \vec{R}_i) = V(\vec{r})$ para todos os vetores de translação \vec{R}_i da rede cristalina, onde a função de onda é descrita como:

$$\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}), \quad (2.1)$$

onde $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ são as funções de Bloch que apresentam simetria. Caso o potencial seja periódico, a partir do teorema de Bloch, pode-se reescrever a equação 2.1 da seguinte forma:

$$\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}), \quad (2.2)$$

O teorema de Bloch afirma que os autoestados do hamiltoniano \hat{H} são escolhidos de modo que cada Ψ esteja associada a um vetor de onda \vec{k} tal que:

$$\Psi(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \Psi(\vec{r}), \quad (2.3)$$

A interpretação do teorema de Bloch é uma condição de contorno das soluções da equação de Schrödinger para um sistema periódico [68], e para explicar a estrutura eletrônica não relativística é necessário solucionar a equação de Schrödinger [69].

Para resolver a equação de Schrödinger para um sólido, algumas aproximações devem ser feitas, pois os elétrons e núcleos que compõem os materiais formam um sistema de muitos corpos fortemente interagente, o que torna a solução direta de sua equação impraticável para tais sistemas. Assim, a

aproximação de Born-Oppenheimer é a primeira aproximação que permite desacoplar o movimento dos núcleos e dos elétrons, já que estes últimos se movem muito mais rapidamente que os núcleos, podendo-se considerar as posições nucleares fixas para resolver o problema eletrônico.

Por isto, faz necessárias novas aproximações, como a de Hartree-Fock, que permite tratar os elétrons, como sendo independentes, isto faz com que a correlação eletrônica seja excluída e transformam o problema de N elétrons em N problemas de um elétron, o que gera um novo problema a exclusão da correlação eletrônica que não pode ser ignorada e nem calculada posteriormente.

Nesse sentido, o desenvolvimento da Teoria do Funcional da Densidade e os estudos que demonstram a precisão da aproximação da densidade local (LDA- *Local Density Approximation*), que é expressa pela relação entre a energia e a densidade eletrônica, é um marco no estudo da mecânica quântica, por não excluir a correlação eletrônica e facilitar os cálculos do ponto de vista computacional.

2.2 Equação de Schrödinger

Em um sistema quântico, toda informação a ser obtida está contida na função de onda $\Psi(\vec{r}, t)$, a qual depende das coordenadas espaciais (\vec{r}) e do tempo (t), que para um sistema não relativístico é a própria solução da equação de Schrödinger, que pode ser descrita como:

$$-i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(\vec{r}, t) \quad (2.4)$$

onde \hat{H} é o operador hamiltoniano.

Para sistemas multieletrônicos, como no nosso caso, a energia potencial não depende do tempo, por isto a equação de Schrödinger pode ser descrita como o produto de duas funções, uma dependendo somente das coordenadas espaciais e a outra dependendo somente do tempo, ou seja, $\Psi(\vec{r}, t) = \Psi(\vec{r})T(t)$ Então, deve-se separar as variáveis da equação em função da parte temporal, que é dada por $T(t)$ cuja solução é $T(t) = e^{-iE\tau}$ e, espacial $\Psi(\vec{r})$, de acordo com a equação de Schrödinger independente do tempo, que é dada por:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}), \quad (2.5)$$

onde E é a energia total do sistema.

Assim, um conjunto formado de N elétrons e M núcleos com interação coulombiana entre eles, no caso de um sólido ou uma molécula, o hamiltoniano completo desse sistema, que trata das energias cinéticas entre elétrons e núcleos, depende dos valores absolutos da carga e da massa do elétron e do número atômico e da massa do núcleo, de acordo com suas respectivas posições:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_{\vec{R}_A}^2}{M_A} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_i|} + \\ & \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1(j \neq i)}^N \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^M \sum_{B=1(A \neq B)}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \end{aligned} \quad (2.6)$$

sendo que o primeiro termo é o operador da energia cinética do núcleo e o segundo dos elétrons; o terceiro, o quarto e o quinto termo trata-se das

interações coulombiana entre elétrons e núcleos; entre elétrons e entre núcleos, respectivamente.

Mesmo tratando-se das interações entre elétrons e núcleos, a função de onda $\Psi(\vec{r})$ descrita por esse sistema hamiltoniano, ainda não é a solução do problema; por isto faz-se necessário a utilização de certas aproximações, sendo que a primeira aproximação é a de Born-Oppenheimer.

2.3 Aproximação de Born-Oppenheimer

Em uma análise clássica do átomo, a massa do núcleo é maior que a massa dos elétrons, logo o centro de massa de um sistema de núcleo-elétrons encontra-se no núcleo e, em comparação às velocidades dos elétrons a velocidade do núcleo é extremamente menor. Por isto, Born-Oppenheimer parte da hipótese que os núcleos são fixos, o que os levou a desconsiderar a energia cinética dos núcleos, logo a interação núcleo-núcleo é uma constante que definirá um potencial externo para o movimento dos elétrons que se encontra diretamente relacionado à posição dos núcleos. Assim, o potencial elétron-núcleo depende, exclusivamente, das coordenadas nucleares.

Com essa aproximação para o problema eletrônico, o primeiro termo do hamiltoniano descrito na expressão 2.6 é nulo e o último é uma constante definida pela interação núcleo-núcleo, o que faz com que o sistema seja considerado como um conjunto de N elétrons, em movimento, interagindo uns com os outros numa região onde existe um campo externo, gerado pelos núcleos imóveis. Considerada a hipótese de Born-Oppenheimer, podemos

reescrever o operador hamiltoniano (equação 2.6) para um sistema de muitos elétrons, como:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla^2 \vec{r}_i + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1(j \neq i)}^N \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_i|} \quad (2.7)$$

ou

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}, \quad (2.8)$$

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla^2 \vec{r}_i \quad (2.9)$$

$$\hat{V}_{ee} = +\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1(j \neq i)}^N \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \quad (2.10)$$

$$\hat{V}_{ext} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_i|} \quad (2.11)$$

O operador \hat{T} representa a energia cinética do sistema e \hat{V}_{ee} a interação entre os elétrons, sendo ambos universais, por apresentarem a mesma forma em qualquer sistema de muitos elétrons. Porém, o que diferencia o sistema é o operador \hat{V}_{ext} , que é a energia cinética de interação entre os elétrons e os núcleos, devido ao potencial externo gerado pelos núcleos. O movimento nuclear pode ser resolvido, tanto pela dinâmica molecular quântica, quanto por ferramentas da mecânica clássica calculando a força coulombiana de interação entre os núcleos.

Ao ignorar o movimento dos núcleos perante o movimento dos elétrons, tornou um estudo mais simples em relação ao original, porém ainda de difícil tratamento. Para tratar o este hamiltoniano de forma simplificada, desenvolveu-se alguns métodos para calcular a energia total do sistema, como por exemplo, o Método de Hartree-Fock, que tem como pressuposto a

determinação da função de onda de muitos corpos, que depende de $3N$ variáveis (três coordenadas espaciais) para N elétrons (desconsidera-se o spin).

Por depender fortemente da base utilizada para a expansão das funções de onda de um elétron, conhecido como orbital molecular (OM), e por não ter informações sobre a correlação eletrônica. Isso levou ao desenvolvimento de métodos com maior eficiência, entre eles a DFT, utilizada neste trabalho que descreveremos a seguir.

2.4 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

O problema quântico pode ser resolvido pela especificação do potencial externo $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$, porém alguns parâmetros deve ser considerados, como a montagem do operador hamiltoniano conveniente, com a resolução da equação de Schrödinger para encontrar e calcular o valor da função de onda $[\Psi(\vec{r})]$.

Uma abordagem alternativa para o tratamento do problema de muitos corpos interagentes é dada pela DFT, que descreve a energia total E do sistema como um funcional da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, desta forma, $E[\rho(\vec{r})]$. Assim a densidade eletrônica passa ser uma variável importante para o cálculo de todo os outros observáveis, por depender somente das variáveis \hat{T} , \hat{V}_{ee} e \hat{V}_{ext} , por ser uma quantidade mais simples de ser interpretada e menos abstrata que a função de onda do sistema. Como a DFT é um método auto-consistente, atualmente é considerada um dos métodos mais bem sucedido em cálculos de primeiros princípios na física do estado sólido, por apresentar

eficiência computacional e obter resultados com boa concordância com os dados experimentais.

A DFT foi estabelecida a partir de dois trabalhos, de K. Hohenberg e W. Kohn em 1964 [70] e de W. Kohn e J. Sham em 1965 [71], mas seu ponto de partida foi o método de Thomas-Fermi, desenvolvido na década de 20, um dos primeiros métodos propostos para resolver problemas de muitos elétrons e está baseado no modelo de Fermi-Dirac [72, 73] para um gás de elétrons livres. A importância deste modelo para a formulação da DFT foi que pela primeira vez a energia do sistema foi escrita em termos da densidade eletrônica.

A aplicação da DFT não se estende a todos os sistemas eletrônicos, em particular sistemas fortemente interagentes, como por exemplo, os condensados de Bose-Einstein; pois na DFT, supõe-se que os sistemas físicos diferem uns dos outros pelo potencial externo $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$, tratando a energia cinética T e o potencial elétron-elétron \hat{V}_{ee} como sendo universais.

Além disso, ela faz um mapeamento do sistema interagente através de um sistema de elétrons não interagentes, mas que está sujeito a um potencial externo tal que a densidade de partículas para o estado fundamental desse sistema seja a mesma do sistema interagente, o que transforma uma equação de N partículas em N equações de uma partícula.

2.4.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

A Teoria do Funcional da Densidade remonta aos trabalhos de Thomas [74], Fermi [72], Dirac [73] e Wigner [75], mas o seu impulso se deu a

partir dos teoremas de Hohenberg [70] e Kohn [71], que permitem reformular o problema de muitos elétrons interagindo com um potencial externo, usando a densidade eletrônica como variável básica. Os teoremas estabeleceram a conexão entre a densidade eletrônica e a equação de Schrödinger para muitas partículas, obtendo-se a densidade eletrônica do sistema no estado fundamental obtém-se a energia do estado fundamental, de maneira exata, e as demais propriedades eletrônicas do sistema.

O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn afirma que o potencial externo sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental, ou seja, é a própria energia do sistema. A simplicidade do teorema está em corresponder a densidade do estado fundamental $\rho(\vec{r})$, para um sistema de N elétrons sujeitos a um potencial externo $V_1(\vec{r})$, com o estado fundamental da função de onda Ψ_1 , caracterizado pelo hamiltoniano \hat{H}_1 e com a energia E_1 :

$$E_1 = \langle \Psi_1 | \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle \quad (2.12)$$

onde:

$$\langle \Psi_1 | \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle = \langle \Psi_1 | \hat{T}_1 + \hat{V}_{ee} | \Psi_1 \rangle + \langle \Psi_1 | \hat{V}_{ext1} | \Psi_1 \rangle \quad (2.13)$$

e

$$\hat{V}_{ext1} = \sum_{i=1}^N V_i(\vec{r}_i). \quad (2.14)$$

Lembrando que:

$$\langle \Psi_1 | \hat{V}_{ext1} | \Psi_1 \rangle = \sum_{i=1}^N \int d\vec{r}_1 \dots \int d\vec{r}_N \Psi_1(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) V_1(\vec{r}_i) \Psi_1^*(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) \quad (2.15)$$

De acordo com a propriedade da função delta de Dirac e o princípio variacional de Rayleigh-Ritz, pode-se escrever que:

$$\begin{aligned} E_1 &< \langle \Psi_2 | \hat{H}_1 | \Psi_2 \rangle_{V_1} = \int V_1(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \langle \Psi_2 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_2 \rangle \\ &= E_2 + \int \{V_1(\vec{r}) - V_2(\vec{r})\} \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \end{aligned} \quad (2.16)$$

Da mesma forma

$$\begin{aligned} E_2 &< \langle \Psi_1 | \hat{H}_2 | \Psi_1 \rangle = \int V_2(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \langle \Psi_1 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_1 \rangle \\ &= E_1 + \int \{V_2(\vec{r}) - V_1(\vec{r})\} \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \end{aligned} \quad (2.17)$$

Se somarmos as equações 2.16 e 2.17, chega-se a uma contradição:

$$E_1 + E_2 < E_1 + E_2 \quad (2.18)$$

Pode-se concluir que não existe um segundo potencial diferente de $V_1(\vec{r}) + cte$ que resulte na mesma $\rho(\vec{r})$, assim o primeiro teorema nos informa que a densidade $\rho(\vec{r})$ do estado fundamental deve conter as mesmas informações que a função de onda desse estado. Do ponto de vista prático, um observável físico designado pelo operador \hat{O} é determinado da seguinte forma:

$$O = \langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = O[\rho(\vec{r})]. \quad (2.19)$$

Assim, este será um funcional único da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, o que permite determinar o número de elétrons N do sistema.

$$N = \int \rho(\vec{r}) d(\vec{r}) \quad (2.20)$$

Dado a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ determina, simultaneamente, N e $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$, o hamiltoniano é resolvido, e todas as propriedades dele derivadas, mesmo na presença de perturbações externas como campos eletromagnéticos. Essa teoria pode ser estendida para o caso do estado fundamental ser degenerado e também é válida para o caso especial de elétrons não

interagentes. Assim, o primeiro teorema de Hohenberg-Kohn pode ser resumido como:

$$\rho_o \rightarrow H \rightarrow \Psi_o \rightarrow E_o \quad (2.21)$$

Como a energia total eletrônica do estado fundamental (E_o ou simplesmente E), é dada em termos de suas componentes, temos que:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ext}[\rho]. \quad (2.22)$$

Esta expressão pode ser separada em termos universais e em termo de potencial externo. Assim:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d(\vec{r}). \quad (2.23)$$

Ao definir as partes independentes do sistema por uma nova quantidade, o funcional de Hohenberg-Kohn $F_{HK}[\rho]$, é:

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.24)$$

onde

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho], \quad (2.25)$$

$T[\rho]$ é a energia cinética do sistema e $V_{ee}[\rho]$, é o potencial de interação entre os elétrons.

Assim, a densidade do estado fundamental apresenta-se como suficiente para obter todas as propriedades de um sistema, no entanto, temos que ter a certeza de que a densidade encontrada seja realmente a densidade do estado fundamental. Para termos essa certeza e resolver esse problema, precisamos do segundo teorema Hohenberg-Kohn.

O segundo teorema afirma que o funcional que gera a energia do estado fundamental do sistema deve garantir que ela seja mínima para a densidade do estado fundamental $\rho_o(\vec{r})$, que é obtida pela aplicação do método do princípio variacional de energia.

Podemos provar este teorema, se considerarmos densidade qualquer, definida como $\tilde{\rho}(\vec{r})$, como uma tentativa de encontrar o valor do potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, que a partir do operador hamiltoniano \hat{H} nos forneça uma função de onda tentativa normalizada para um dado número N de elétrons representados pela própria função de onda Ψ , logo:

$$E[\tilde{\rho}] = \langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle = F_{HK}[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \geq \langle \Psi_o | \hat{H} | \Psi_o \rangle = E_o[\rho]. \quad (2.26)$$

Caso a densidade qualquer $\tilde{\rho}(\vec{r})$ não for a densidade do estado fundamental $\rho_o(\vec{r})$, temos que a energia do estado fundamental $E_o[\rho_o(\vec{r})]$ é menor do que a energia da densidade qualquer $E[\tilde{\rho}]$, de acordo com que se afirma o segundo teorema de Hohenberg-Kohn, o que expressa que a energia de uma densidade qualquer é um funcional dessa densidade, em que o valor mínimo deve ser obtido através da densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_o(\vec{r})$. Se a densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_o(\vec{r})$ determina a função de onda do estado fundamental Ψ_o e uma densidade qualquer $\tilde{\rho}(\vec{r})$ determina uma função de onda qualquer $\tilde{\Psi}$, pode-se assumir que as densidades são determinados por algum potencial externo, conforme o teorema variacional:

$$E[\Psi_o] < E[\tilde{\Psi}] \quad (2.27)$$

$$\langle \Psi_o | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_o \rangle + \langle \Psi_o | \hat{V}_{ext} | \Psi_o \rangle < \langle \tilde{\Psi} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \tilde{\Psi} \rangle + \langle \tilde{\Psi} | \hat{V}_{ext} | \tilde{\Psi} \rangle \quad (2.28)$$

$$F[\rho_o] + \langle \Psi_o | \hat{V}_{ext} | \Psi_o \rangle < F[\tilde{\rho}] + \langle \tilde{\Psi} | \hat{V}_{ext} | \tilde{\Psi} \rangle \quad (2.29)$$

$$E[\rho_o] < E[\tilde{\rho}]. \quad (2.30)$$

Essa prova do teorema nos informa que os observáveis do sistema, são funcionais únicos da densidade eletrônica do estado fundamental, demonstrando que a energia total do sistema é um dos observáveis mais

importante. O complicado do teorema é a falta de parâmetros que permite efetuar os cálculos da energia total do sistema, nesse sentido as equações de Kohn-Sham implementa esses parâmetros por aproximação, o que permite realizar cálculos com resultados mais aceitáveis.

2.4.2 As equações de Kohn-Sham

A densidade eletrônica do estado fundamental do sistema pode ser obtida a partir das aproximações realizadas por Kohn-Sham para a equação 2.22, com a divisão da energia cinética T em duas partes: T_s que representa a energia cinética de um gás de partículas não interagentes e V_c que descreve a energia de correlação (*correlation*). O segundo termo da equação V_{ee} que define potencial elétron-elétron é escrito como uma soma de V_H (interação coulombiana média entre os elétrons, denominado potencial de Hartree) e V_x (interação de troca - *exchange*), assim a energia pode ser escrita como um funcional da densidade:

$$E[\rho] = \underbrace{T_s[\rho] + V_c[\rho]}_{T[\rho]} + \underbrace{V_H[\rho] + V_x[\rho]}_{V_{ee}[\rho]} + V_{ext}[\rho], \quad (2.31)$$

ao unir o termo de troca $V_x[\rho]$ com o termo de correlação $V_c[\rho]$ da expressão 2.31, temos um único termo, que contém a correção da energia cinética ($T - T_o$) e da energia de Hartree ($V - V_H$), denominado de energia de troca-correlação (*exchange-correlation*), ou seja, $V_{xc}[\rho] = V_x[\rho] + V_c[\rho]$, reescrevendo a equação 2.31, temos:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho], \quad (2.32)$$

Assim, temos um formalismo de partícula independente que inclui os efeitos de interação de muitos corpos sendo portanto, formalmente exato.

Explicitando os termos do funcional energia temos:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + V_{xc}[\rho] + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}'. \quad (2.33)$$

O termo $T_s[\rho]$ não corresponde à energia cinética do sistema real; pois o funcional descreve um sistema de elétrons que não interagem entre si e o termo $V_{xc}[\rho]$ é um complicador da equação por conter todas as informações que foram excluídas dos outros termos.

Para obter as equações que descrevem o estado do sistema, ou seja, obter as equações de Kohn-Shan, devemos minimizar o funcional em relação à densidade para um número constante de partículas, logo, temos o potencial efetivo $V_{eff}(\vec{r})$ em função do potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, do termo de troca-correlação e do potencial de Hartree, dado por:

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta V_{xc}[\rho_0]}{\delta \rho_0} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (2.34)$$

Por definição, o potencial de troca-correlação é dado por, $V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta V_{xc}[\rho_0]}{\delta \rho_0}$. Então minimizar o funcional de energia em termos da densidade eletrônica é equivalente a resolvermos uma equação do tipo Schrödinger com o potencial de Kohn-Sham $V_{eff}(\vec{r})$, assim para um sistema de elétrons interagentes temos:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}), \quad (2.35)$$

onde

$$\rho_0(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2. \quad (2.36)$$

As três últimas expressões, onde temos as funções $\phi_i(\vec{r})$ que são os orbitais de Kohn-Sham e as energias ϵ_i que correspondem os autovalores de Kohn-Sham, formam as equações de Kohn-Sham, no entanto elas só podem ser resolvidas de forma auto-consistente, pois para chegar ao valor do potencial efetivo $V_{eff}(\vec{r})$ é necessário conhecer o valor da densidade eletrônica $\rho_0(\vec{r})$ depende do valor das auto-funções de Kohn-Sham.

Dentro da DFT a solução das equações de Kohn-Sham se dá através de um ciclo auto-consistente, podendo determinar a densidade do estado fundamental, de acordo com a Figura 1:

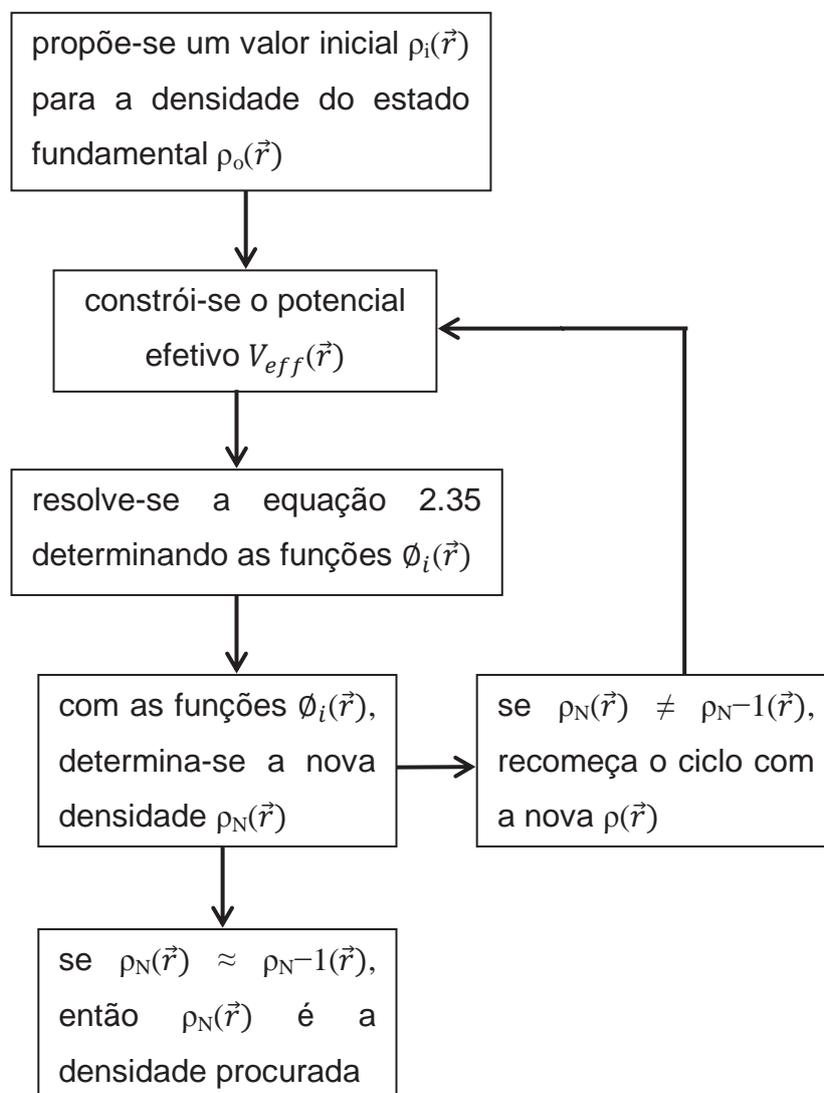


Figura 2.1: Representação esquemática da resolução das equações de Kohn-Shan para um ciclo auto-consistente.

Com determinação auto-consistente da densidade do estado fundamental $\rho_o(\vec{r})$, pode-se obter a energia total do estado fundamental em função dos autovalores ϵ_i , esta energia não se resume na soma dos autovalores de Kohn-Sham, pois os autovalores, bem como suas respectivas autofunções, não apresentam um significado físico bem definido. Os orbitais de Kohn-Sham (autofunções) e seus valores podem ser obtidos resolvendo a equação de Schrödinger (2.35) para uma única partícula, que permite determinar as autofunções para o cálculo da densidade eletrônica real do sistema no seu estado fundamental.

Todas as aproximações efetuadas até agora para o potencial de troca-correlação, que é um funcional da densidade, não nos levou a um valor correto para a densidade, por não apresentar uma forma universal, assim ao aplicarmos a DFT para um sistema real é necessário efetuar aproximações, sendo que a mais conhecida é a aproximação da densidade local, também chamada de LDA.

2.4.3 Aproximações para o termo de troca-correlação

Para utilizar a DFT é necessário resolver o problema do termo de troca-correlação, uma das aproximações mais simples é a LDA, que consiste em dividir um sistema não homogêneo em pequenos volumes, chamados de células, onde calcula-se a energia considerando que a densidade seja de um gás de elétrons homogêneo [71], que ao somar todas as energias das células, chega-se a uma aproximação para o termo de troca-correlação do sistema.

Essa aproximação expressa, por elétron, a energia de troca-correlação em um ponto (\vec{r}) que tenha a mesma densidade $\rho(\vec{r})$ do gás homogêneo neste ponto (\vec{r}), essa aproximação resulta para sistemas em que as densidades eletrônicas não variam rapidamente dentro de regiões pequenas, definida por:

$$V_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r})v_{xc}[\rho(\vec{r})]d\vec{r}. \quad (2.37)$$

A expressão 2.37, permite tratar separadamente o termo de troca do termo de correlação, para o segundo termo deve ser efetuadas parametrização, sendo que a mais utilizada é a de Perdew e Zunger [76], que foi construída a partir dos resultados obtidos em cálculos de Monte Carlo Quântico por Ceperley e Alder [77] para um gás de elétrons homogêneo.

Em casos em que a densidade eletrônica varia no espaço de forma brusca deve-se incluir a dependência da primeira derivada espacial da densidade, pois a LDA não fornece dados confiáveis. A possibilidade de melhorar a LDA é fazer com que a contribuição de troca-correlação v_{xc} de cada célula não dependa somente da densidade local, mas também da densidade das células vizinhas, ou seja, fazendo a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA - *Generalized Gradient Approximation*).

Nesta aproximação espera-se que uma melhor descrição dos sistemas não homogêneos, a energia de troca-correlação por elétron é substituída por uma função local da densidade eletrônica e do gradiente da densidade, descrita por:

$$V_{xc}^{GGA}[\rho\nabla\rho] = \int d\vec{r} \rho(\vec{r})v_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]. \quad (2.38)$$

A GGA depende da escolha troca-correlação $v_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla_{\rho(\vec{r})}]$, o que fornece diferentes parametrizações, conseqüentemente diferentes funcionais. Com isto, ela descreve melhor as energias de dissociação de moléculas e as constantes de rede de metais alcalinos e de transição.

A LDA e a GGA se constituem em duas aproximações em que a opção por uma delas depende do problema a ser estudado. Neste trabalho, utilizamos a aproximação GGA com o funcional híbrido de Becke (B3LYP), pelo fato do GaN e GaN dopado com Mn ser um sistema onde a densidade eletrônica é fortemente não uniforme.

O funcional B3LYP é definido por um termo de energia de troca-correlação, de acordo com equação:

$$E_{xc}(B3LYP) = E_x + c_0[E_x(HF) - E_x(DFT)] + c_x E_x(B) E_c(VN3) + c_c[E_c(LYP) - E_c(VWN3)]. \quad (2.39)$$

O primeiro termo da equação trata-se da energia de troca, o segundo termo é a diferença entre funcionais de troca de Hartree-Fock (HF) e o DFT, c_0 , c_x e c_c são parâmetros determinados empiricamente por Lee-Yang-Parr (LYP) [78] e Vosko-Wilk-Nusair (VWN) [79], sendo que os parâmetros servem para a energia e a estrutura de um certo número de moléculas. Neste sentido, o funcional B3LYP é semi-empírico e ele foi escolhido por apresentar um bom desempenho no cálculo da energia interna de sistemas cristalinos com muitos elétrons [80, 81].

2.5. O Programa CRYSTAL06

O programa CRYSTAL [80] realiza cálculos *ab initio* de sistemas periódicos com o uso da teoria Hartree-Fock e Teoria do Funcional da Densidade. Sua primeira versão foi em 1988, com lançamento de versões posteriores (CRYSTAL92, CRYSTAL95, CRYSTAL98, CRYSTAL03, e CRYSTAL06) e recentemente o CRYSTAL09, que possibilitou realizar diversas investigações com aplicações notáveis no estudo de estabilidade de minerais, química de superfícies e defeitos em materiais iônicos.

O programa permite realizar cálculos com a aproximação de combinação linear de orbitais atômicos (LCAO- *Linear Combination of Atomic Orbitals*) e com a expansão das funções de onda-partícula, onde cada orbital cristalino se expressa como a combinação linear das 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.

Na Figura 2.2 apresentamos um fluxograma da estrutura do programa CRYSTAL06, escrito na linguagem FORTRAN e que apresenta uma estrutura similar aos programas moleculares, exceto por levar em conta a periodicidade dos sistemas cristalinos. Ele contém as rotinas para inserir dados (geometria, funções básicas, configurações do programa, os critérios de corte, etc).

Podemos dividir a estrutura do programa em 3 partes: na parte I analisa a simetria do cristal e faz a seleção das interações a se considerar. Ao final avalia as integrais mono e bieletrônicas, no qual utiliza dois algoritmos, um para avaliar as integrais bieletrônicas e outro para avaliar os termos que

envolvem o uso da técnica de Ewald. Esta parte proporciona as informações geradas sobre o sistema, como os parâmetros geométricos, as integrais monoelétrônicas e as integrais simetrizadas utilizadas no método de campo autoconsistente (SCF – *Self-Consistent-Field*). A parte II pode ser subdividida em 4 unidades: (a) reconstrução da matriz direta de Fock no espaço direto (\mathbf{F}^g), por combinação das integrais provenientes da parte I e da matriz direta da densidade; (b) transformada de Fourier da matriz \mathbf{F}^g para obter uma estrutura em blocos diagonais no espaço recíproco $F(\mathbf{k})$; (c) diagonalização dos blocos $F(\mathbf{k})$ sobre as funções de block; (d) cálculo da energia de Fermi (E_f) a partir dos autovalores de $F(\mathbf{k})$ e da matriz direta de densidade a partir dos autovetores de $F(\mathbf{k})$ e ao final do cálculo SCF envia os autovalores e autovetores próprios da matriz de Fock. Na parte III informações dos cálculos das propriedades do estado fundamental a partir da solução SCF.

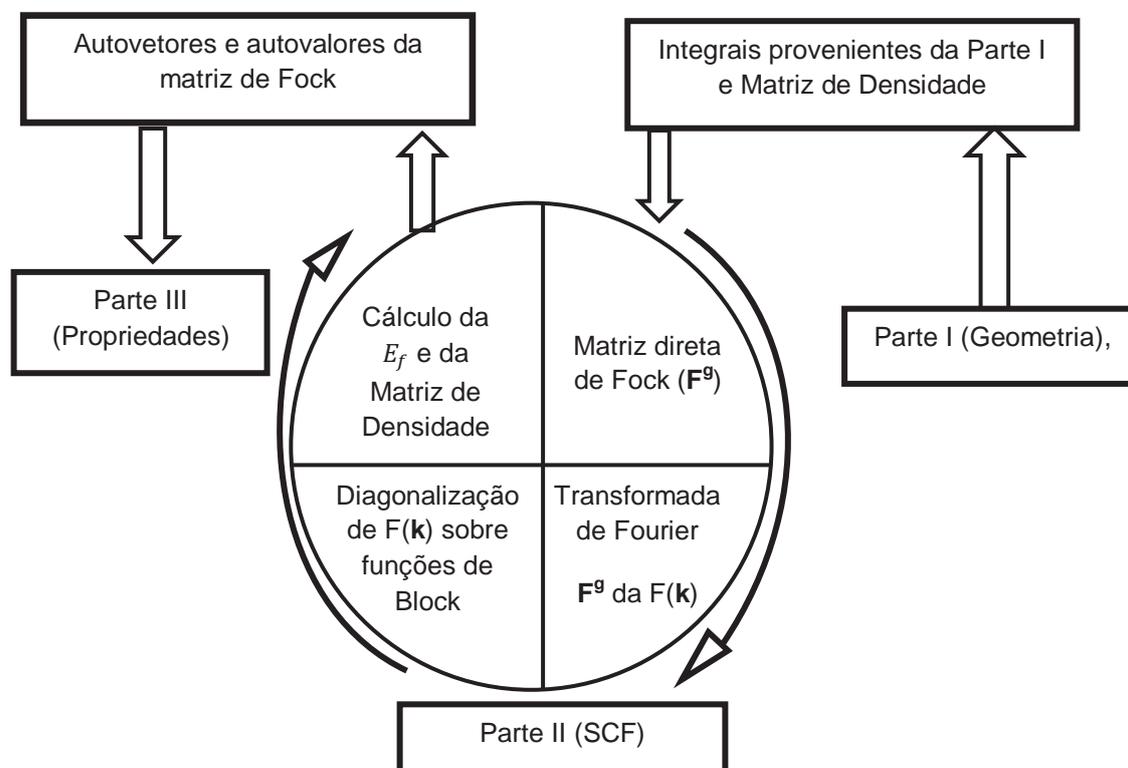


Figura 2.2: Representação esquemática do modo operacional do programa CRYSTAL06.

Assim, quando o modo de operação do programa é descrito, podemos comparar os valores fornecidos pelo programa como os resultados experimentais, como no caso do nosso trabalho.

Com o programa é possível investigar a estrutura física, eletrônica e magnética de moléculas, polímeros e sólidos cristalinos, tanto para o *bulk* como superfícies, e trabalha automaticamente com a simetria espacial de 230 grupos espaciais, 80 grupos planares, 99 grupos lineares e 45 grupos pontuais.

No caso dos polímeros helicoidais deve-se adotar uma cela unitária convenientemente grande e os pontos de simetria com simetria de translação, pois somente assim o programa CRYSTAL06 consegue realizar uma translação seguida por uma rotação ao longo dos eixos periódicos, desde de que as rotações sejam comensuráveis.

Com os arquivos de entrada é possível simular moléculas (sistema 0D), polímeros (sistema 1D), sistemas em camadas (sistema 2D) ou estruturas cristalinas (sistema 3D), distorção elástica do retículo, criação de supercélula com defeitos, frequências vibracionais, cálculos *Restricted Closed Shell*, *Restricted Open Shell*, cálculos sem restrições e uma variedade de edição de estruturas.

Outro fato importante a ser destacado no arquivo de entrada é a escolha do conjunto de bases, por ser um dos pontos críticos, devido a variedade de ligações encontradas num sistema periódico. Com o programa é possível usar as funções de simetria s, p (na ordem p_x, p_y, p_z) e d (na ordem $d_z^2, d_{x^2-y^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$), bem como avaliar as camadas sp (camadas s e p, partilhada de um mesmo conjuntos de expoentes), o que permite a redução de tempo computacional.

Os cálculos realizados neste trabalho, com o programa CRYSTAL06, cálculos mecânico-quânticos periódicos, que nos forneceu resultados da estrutura de bandas, da energia de Fermi e da densidade de estados, para analisar as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas.

3. Propriedades Eletrônicas do GaN e $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$

Neste capítulo apresentamos os detalhes computacionais, a construção do modelo de supercélula, a estrutura do cristal GaN e as propriedades estruturais e eletrônicas do GaN e $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$.

3.1 Parâmetros Computacionais

No presente estudo, foi realizada uma sequência de cálculos periódicos, com a DFT e o código CRYSTAL06 [80], com o funcional híbrido B3LYP [78,82]. Este funcional foi escolhido por apresentar bons resultados na análise qualitativa e quantitativa de estruturas cristalinas com bons resultados para distâncias de ligação, energia de ligação e valores do band gap [83,84] quando comparado com funcionais tradicionais.

Para comparação, vários cálculos foram feitos usando uma geometria repetida periodicamente, conforme descrito no manual do código CRYSTAL06. No modelo adotado para o GaN e GaN dopado com Mn, os átomos são descritos com uma função de base para o Ga, Mn e N, com conjunto de função de base gaussiana 86-4111d41G, 86-411d41G e 6-21G*, respectivamente, disponíveis em http://www.crystal.unito.it/Basis_Sets/Ptable.html.

A diagonalização da matriz de Fock considera os pontos k adequados no espaço recíproco, com parâmetros de contração de Pack-Monkhorst/Gilat $IS = ISP = 6$. Para controlar a exatidão dos cálculos e das

integrals de Coulomb de troca e correlação os parâmetros foi fixado a 10^{-8} (ITOL1 para ITOL4) e 10^{-14} (ITOL5), e a porcentagem da mescla das matrizes (IPMIX) de Fock/Kohn-Sham foi 40 [80]. Para analisar a estrutura eletrônica do sistema dopado foi realizado cálculos com outro conjunto de parâmetros; IS = ISP = 2, e de 10^{-6} (ITOL1 para ITOL4) e 10^{-12} (ITOL5), enquanto o IPMIX se manteve a 40 por cento da mescla.

Para simular os cálculos periódicos foi construído o modelo de supercélula [85] de uma célula unitária estendida, que é definida por uma transformação linear, conectando os vetores básicos de translação de um cristal perfeito, quando um defeito é incluído na supercélula (impurezas substitucionais) e repetido periodicamente durante todo o espaço. O modelo de supercélula pode ser descrito pela extensão da matriz l , que é definida conforme equação:

$$\mathbf{A}_j = \sum_{i=1}^3 l_{ji} \mathbf{a}_i, \quad \det(l) = L \quad (3.1)$$

Onde \mathbf{a}_i são os elementos dos vetores de translação da cela primitiva e \mathbf{A}_j são os elementos dos vetores de translação da supercélula e L é o número de unidades de célula primitiva na supercélula.

É importante salientar que o modelo de supercélula escolhido deve ser suficientemente grande para a modelagem de um defeito em um único ponto, para que as interações entre os defeitos possam ser desprezadas. A medida quantitativa de um determinado defeito e a interação com o sistema periódico pode ser a propagação do nível de defeitos de um elétron dentro da Zona de Brillouin (BZ) para o cálculo de densidade de cargas.

Este modelo de supercélula é o mais utilizado, pois é fácil de implementar em todos os códigos de primeiros princípios com condições de contorno periódicas e soluciona os problemas com condições de contorno resultantes da abordagem de cluster molecular.

Nosso modelo apresenta 32 átomos para as concentrações de 0,0625 (~6%), 0,1250 (~12%) e 0,1875 (~18%) de Mn substitucional ao Ga e um modelo com 96 átomos para as concentrações de 0,0208 (~2%), 0,0417 (~4%), 0,0625 (~6%), 0,0833 (~8%), 0,1250 (~12%), 0,1458 (~14%), 0,1667 (~16%) e 0,1875 (~18%) de Mn substitucional ao Ga. A substituição destes átomos foi realizada em diferentes posições para garantir uma qualidade aceitável da representação de estados localizados, e a determinação da posição foi em função da menor energia do sistema obtida.

Para representar os modelos das células unitárias e das supercélulas foram construídas figuras com o programa de visualização gráfica J-ICE [86] e para produzir os gráficos de estrutura de banda e densidade de estado foi utilizado o programa ANA-BAND e ANA-DOS [87]

3.2. Estrutura do Cristal GaN

A célula primitiva wurtzita do GaN pertence ao sistema hexagonal, com posições de coordenação tetraédrica e o grupo espacial associado é $P6_3mc$. Sua célula unitária está formada por quatro átomos, no qual o átomo de Ga encontra-se no centro do tetraedro distorcido com coordenação 4 e os átomos de N estão na posição (**a**, **b**, **c**)

$$(0, 0, 0)$$

$$(1/3, 2/3, 1/2)$$

e os átomos de N estão na posição

$$(0, 0, u)$$

$$(1/3, 2/3, 1/2 + u)$$

as coordenadas são calculadas na base dos vetores **a**, **b** e **c** descrita na Figura 3.1 . Possui uma ligação ânion e cátion na direção de crescimento [0001] e apresenta parâmetro estrutural **a** = 3,2039 Å, **c** = 5,2041 Å e **u** = 0,398 [88]. O parâmetro **u** não é o mesmo em diferentes cristais wurtzita, mas está sempre próximo de 0,375. As distâncias entre os átomos de Ga e seus primeiros vizinhos próximos ao N, também apresentam alterações em diferentes cristais wurtzita, no entanto, a diferença é pequena (~ 0,4%) e esta distorção não altera significativamente a simetria tetraédrica em torno dos átomos de Ga na estrutura wurtzita do GaN.

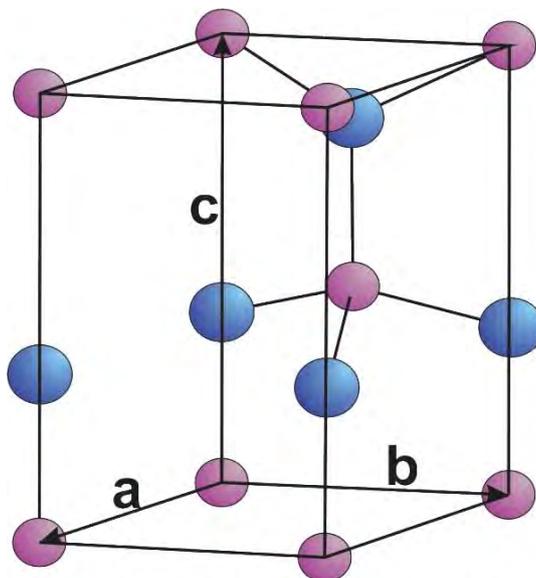


Figura 3.1: Estrutura cristalina do cristal GaN wurtzita mostrando várias células unitárias. Átomos de Ga estão representados na cor roxa e N em azul.

Para o cálculo do GaN dopado foram construídos dois modelos de supercélula com 32 e 96 átomos, para substituir átomos de Ga por Mn criando assim defeitos no sistema. Apresentamos a seguir os modelos de células que

foram criadas usando a transformação das matrizes não diagonalizada, definida pela equação 3.1.

Supercélula 32 átomos

$$\begin{pmatrix} n_1 & 0 & 0 \\ 0 & n_1 & 0 \\ 0 & 0 & n_2 \end{pmatrix}$$

$$L = n_1^2 n_2$$

Supercélula 96 átomos

$$\begin{pmatrix} 2n_1 & n_1 & 0 \\ -n_1 & n_1 & 0 \\ 0 & 0 & n_2 \end{pmatrix}$$

$$L = 3n_1^2 n_2$$

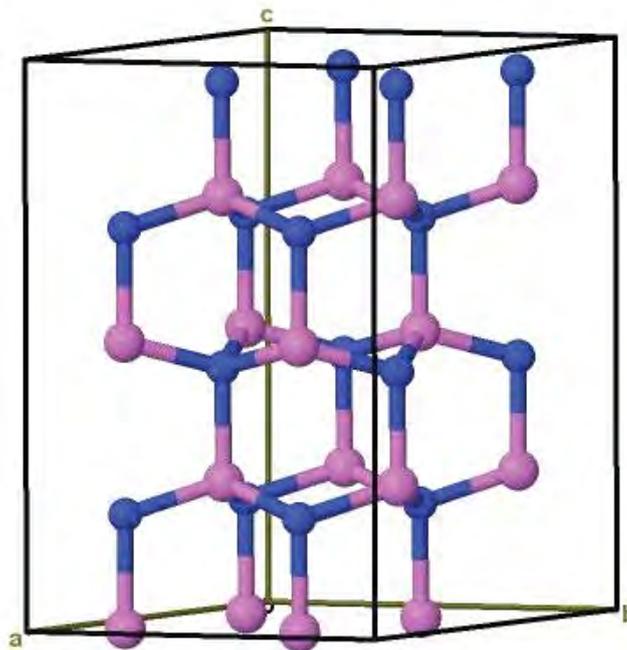
Para estrutura hexagonal wurtzita considerando $n_1 = n_2$, temos as respectivas matrizes para 32 e 96 átomos do GaN (Figura 3.2).

$$\begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}$$

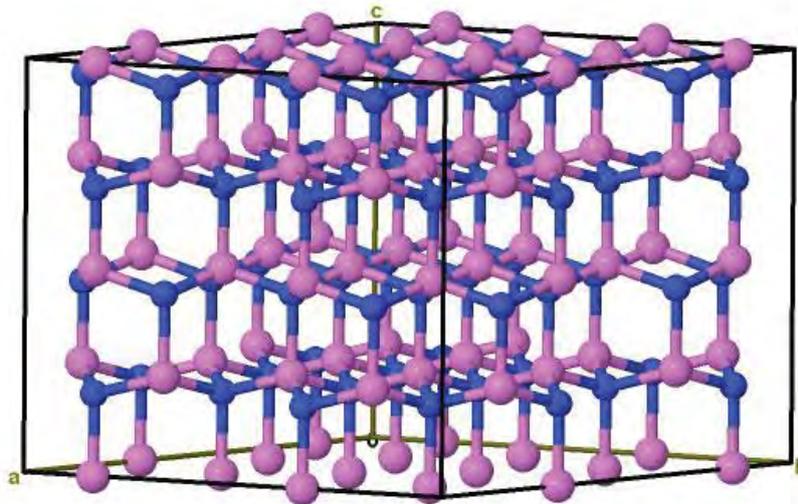
$$\begin{aligned} n_1 &= 2 \\ n_2 &= 2 \\ L &= 8 \end{aligned}$$

$$\begin{pmatrix} 4 & 2 & 0 \\ -2 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} n_1 &= 2 \\ n_2 &= 2 \\ L &= 24 \end{aligned}$$



(a)



(b)

Figura 3.2: Estrutura cristalina do cristal GaN wurtzita, modelo representando célula unitária. (a) $\text{Ga}_{16}\text{N}_{16}$ e (b) modelo com 27 células unitárias do $\text{Ga}_{48}\text{N}_{48}$. Átomos de Ga estão representados na cor rosa e N em azul.

Um fator importante refere-se aos pontos de alta simetria apropriados da zona de Brillouin, a escolha deve levar em consideração a região que contenha todos os pontos equivalentes no espaço recíproco em relação ao grupo de simetria conforme Figura 3.3.

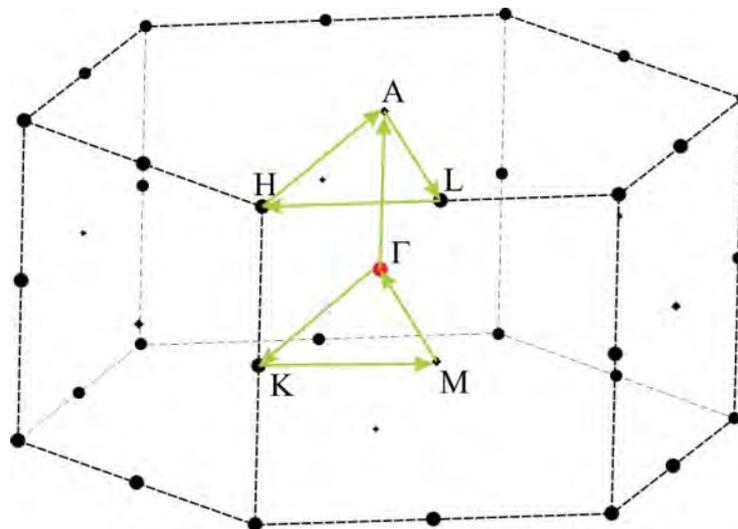


Figura 3.3: Zona de Brillouin da célula unitária de simetria $P6_3mc$.

Os pontos de alta simetria da zona de Brillouin são: Γ (0,0,0), K (2/3,-1/3, 0), M (1/2,0,0), A (0,0,1/2), L (1/2,0,1/2) e H (2/3,-1/3,1/2), na célula de simetria $P6_3mc$.

As propriedades eletrônicas dos materiais são caracterizadas através das suas estruturas de bandas de energia. As principais características das estruturas de bandas de energia são frequentemente ilustradas por gráficos da energia E em função do vetor de onda k, em várias direções da zona de Brillouin.

3.3. Propriedades Estruturais

Para descrever os resultados dos cálculos de estrutura de bandas e densidade de estados, apresentamos alguns detalhes sobre o método que foi usado para calcular as propriedades eletrônicas do sistema puro e com defeitos e, resultados estruturais do sistema. O GaN puro foi calculado com o número de átomos da célula primitiva e com o número de átomos dos dois modelos propostos de supercélula.

Em um cristal real, com defeitos no nosso caso átomos de Mn em GaN substitucional, a distribuição dos defeitos na rede é aleatória e, neste caso, nenhuma célula unitária pode ser encontrada. No entanto, o material real, com uma distribuição desordenada dos defeitos pode ser substituído, para fins de modelagem, por um cristal com uma distribuição ordenada com a mesma concentração média de defeitos.

Isto é possível caso a distribuição ordenada de defeitos tenha uma boa correspondência com a distribuição desordenada em um material real. O modelo construído deve considerar a investigação experimental do material real, se os defeitos formam aglomerados ou estão dispersos no cristal real, o modelo deve incluir esta proposição na célula unitária do cristal.

Neste caso uma célula unitária pode ser encontrada para o cristal e o problema da estrutura de bandas pode ser resolvido por métodos teóricos, descritos no capítulo 2.

O modelo de supercélula utilizado é uma representação da célula unitária do cristal, mas é maior que a célula primitiva sem impurezas, para obter a concentração desejável de impurezas é necessário modelos diferentes de acordo com a concentração destas impurezas, quanto menor a concentração maior a supercélula, e neste caso o tempo computacional aumenta com o tamanho da supercélula.

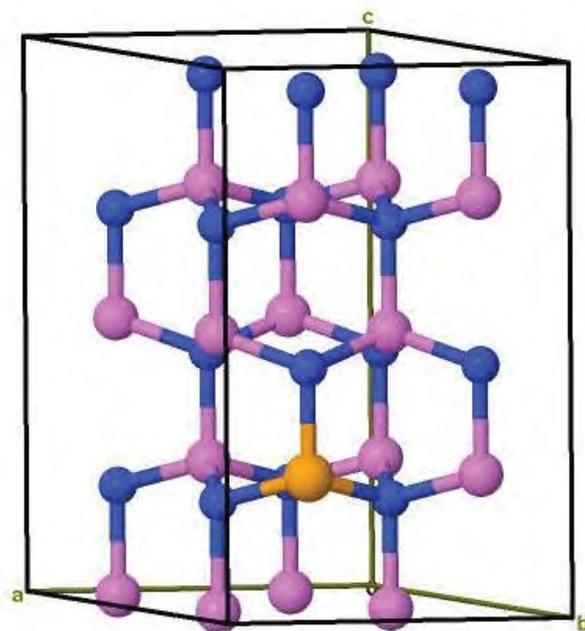
Para determinar o número de átomos de Mn (x), em relação ao número total de cátions no sistema dopado $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ usamos a equação 3.2. A concentração percentual de Mn em relação ao número de cátions ($x\%$) foi usada para definir o tamanho necessário da supercélula para o número de átomos substitucionais em harmonia com os resultados experimentais.

$$x = \frac{n_{\text{Mn}}}{n_{\text{Mn}} + n_{\text{Ga}}} \quad (3.2)$$

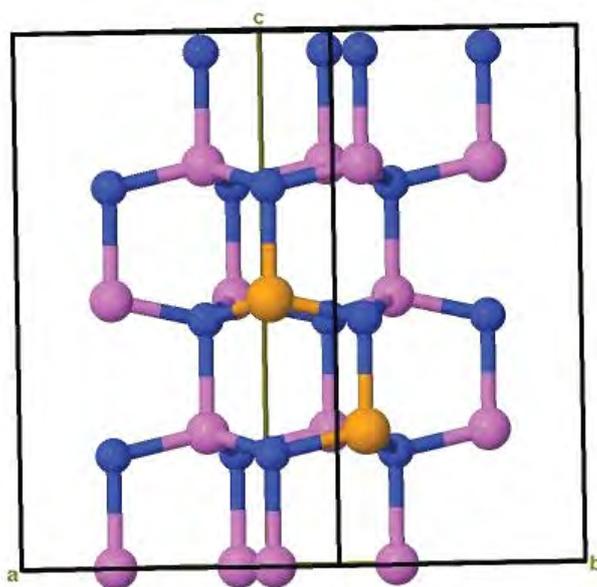
onde n é o número de átomos de Mn ou Ga na supercélula.

Dois modelos diferentes de supercélula foram utilizados para cálculos de estrutura de bandas e densidade de estados, para a estrutura GaN (Figura 3.2) e para $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ *wurtzita*. Com o modelo de 32 átomos foi

realizado o cálculo para as concentrações de aproximadamente 6%, 12% e 18% (Figura 3.4).



(a)



(b)

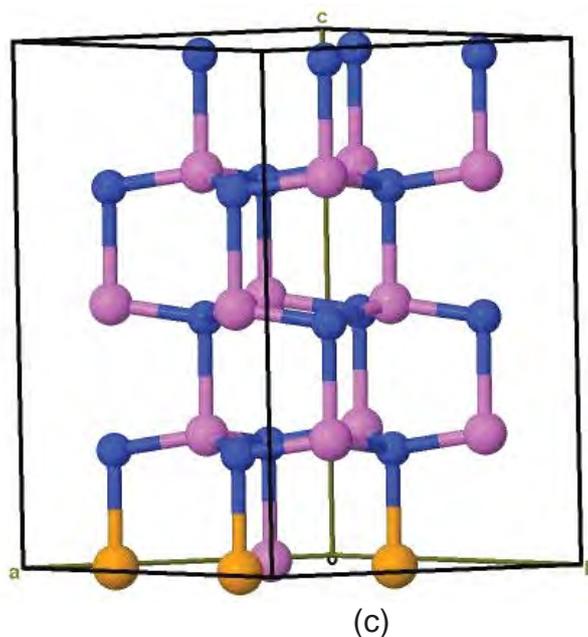
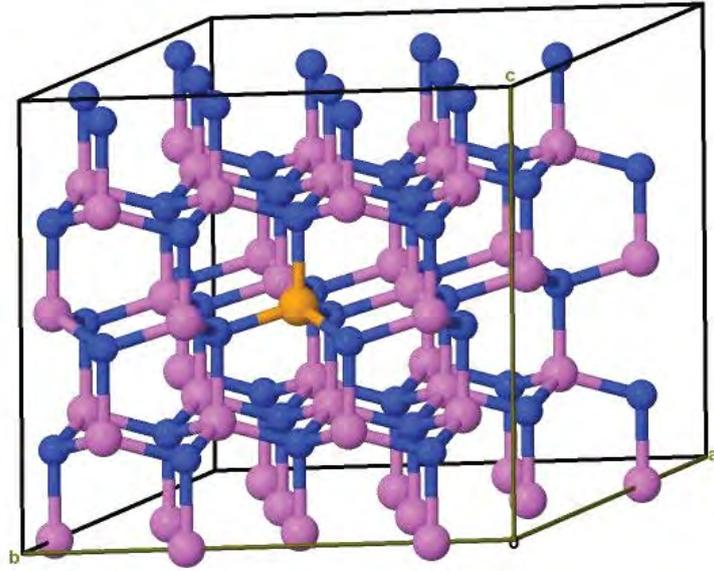
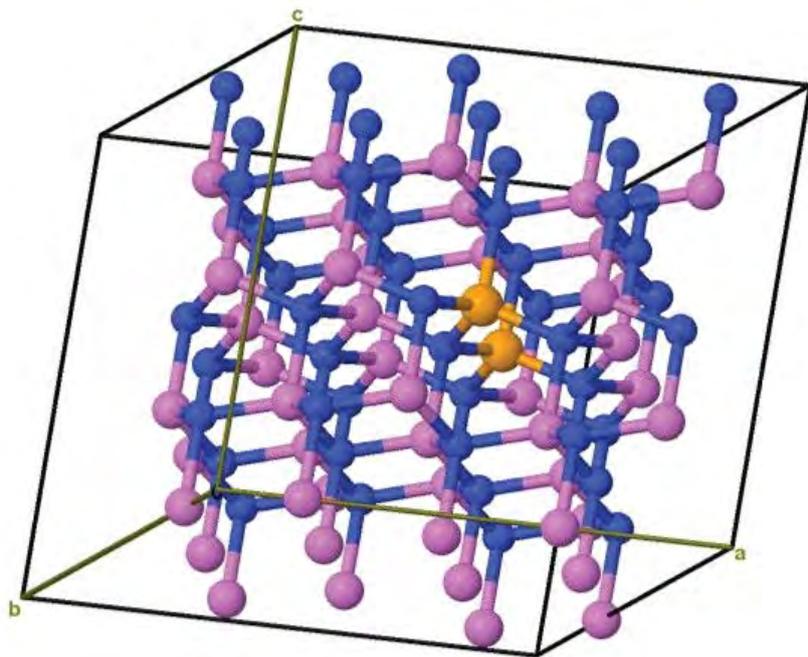


Figura 3.4: Célula unitária do cristal. (a) $\text{Ga}_{15}\text{Mn}_1\text{N}_{16}$ e (b) $\text{Ga}_{14}\text{Mn}_2\text{N}_{16}$, (b) $\text{Ga}_{13}\text{Mn}_3\text{N}_{16}$ wurtzita. O átomo de Ga está representado na cor rosa, o átomo de Mn de laranja e o átomo de N em azul.

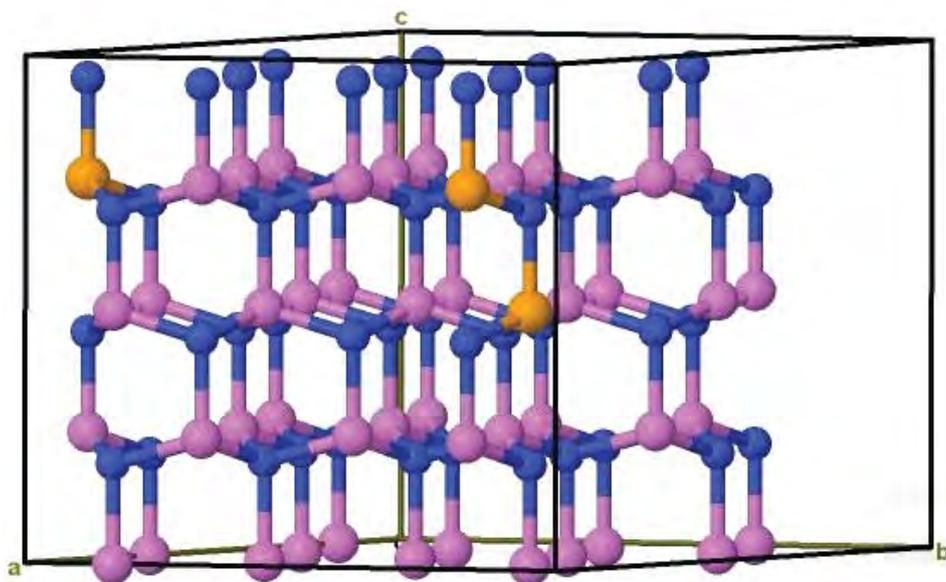
Para o modelo com 96 átomos com concentrações de aproximadamente 2%, 4%, 6%, 8%, 12%, 14%, 16% e 18%. (Figura 3.5). Os modelos escolhidos foram tratados com raios atômicos constantes para os átomos envolvidos ($\text{Ga} = 1,82 \text{ \AA}$, $\text{Mn} = 1,96 \text{ \AA}$ e $\text{N} = 1,05 \text{ \AA}$). No sistema dopado os átomos de Mn na supercélula foram substituídos em diferentes sítios e o critério de escolha para posição dos átomos de Mn foi a energia total do sistema, considerando sempre o modelo que apresentava menor energia total.



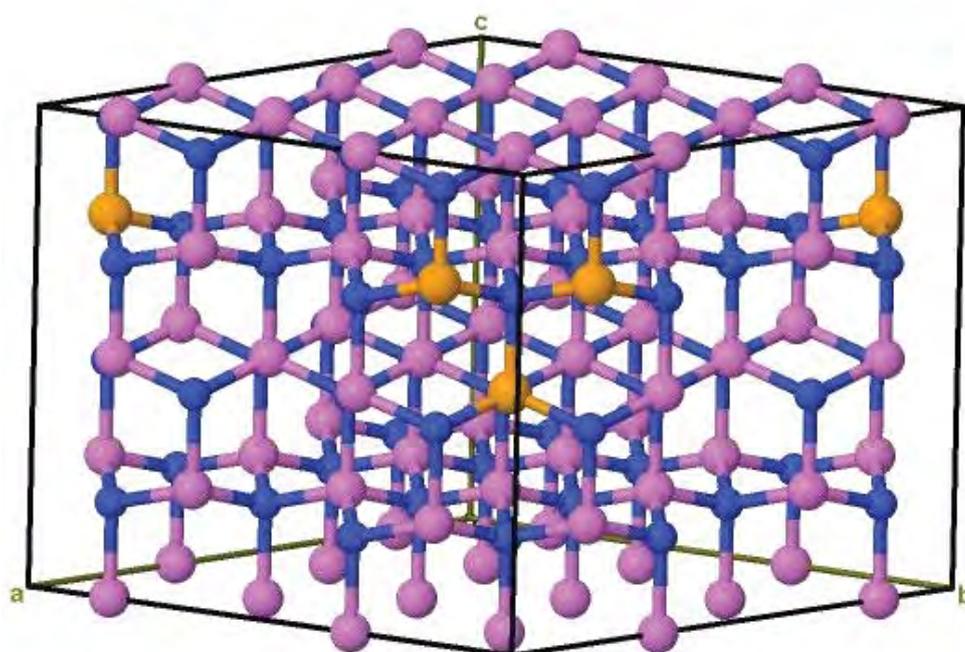
(a)



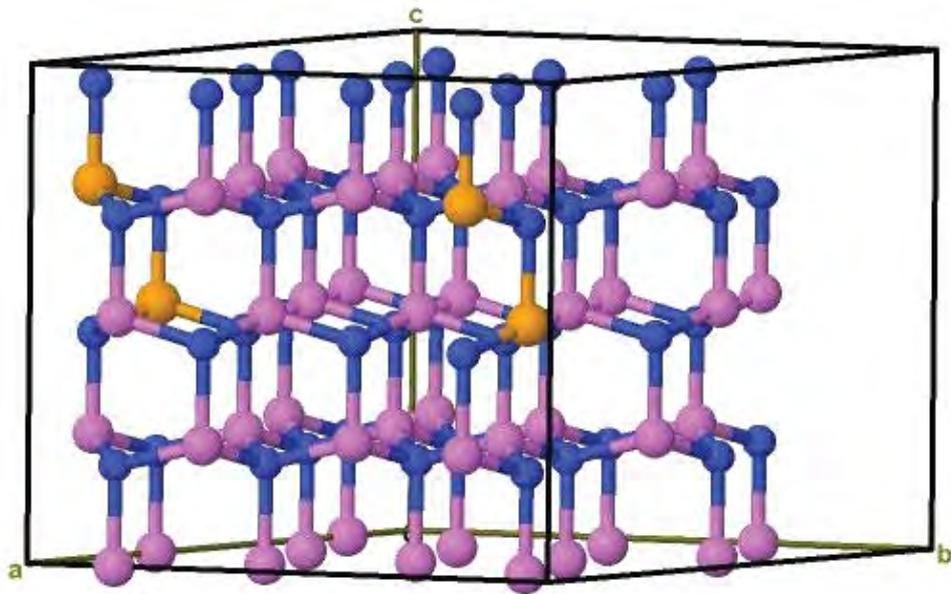
(b)



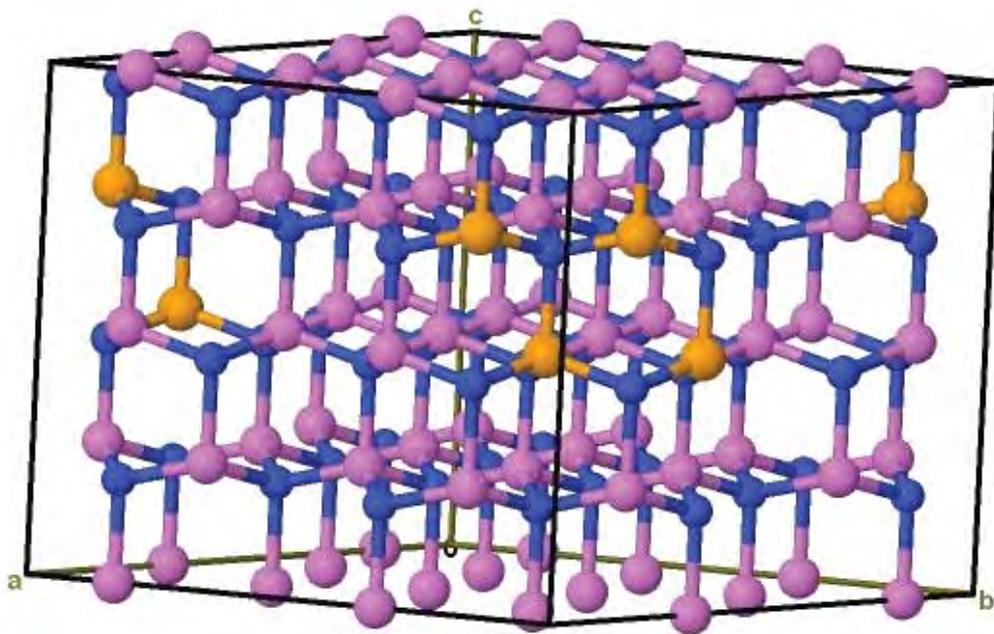
(c)



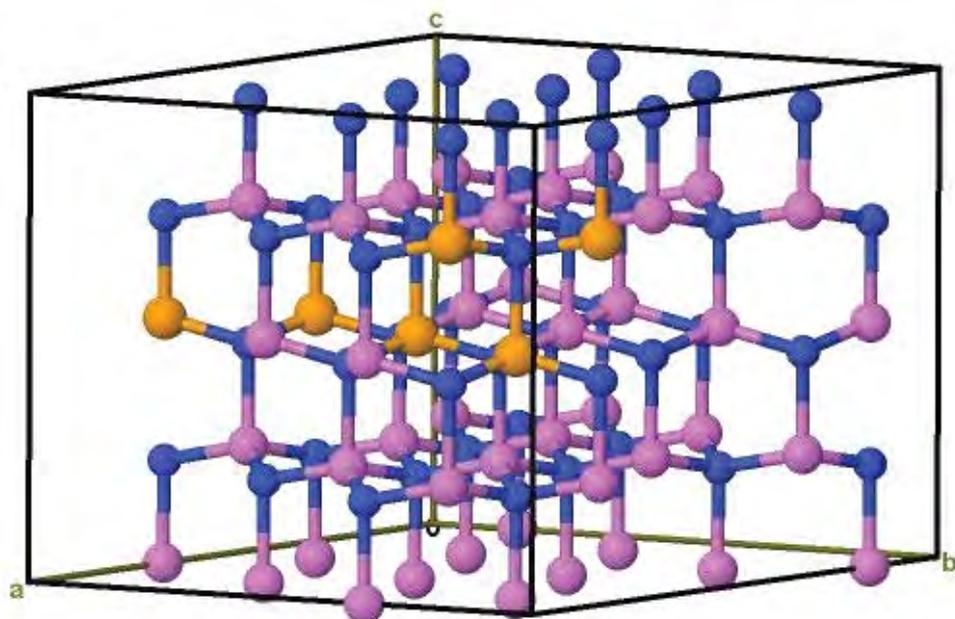
(d)



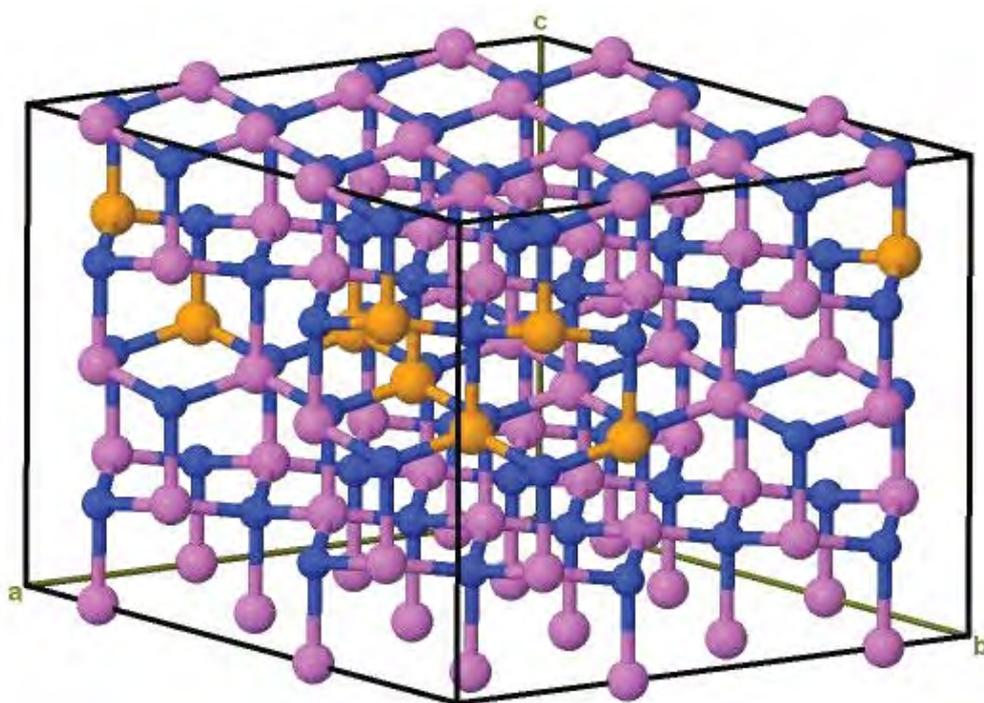
(e)



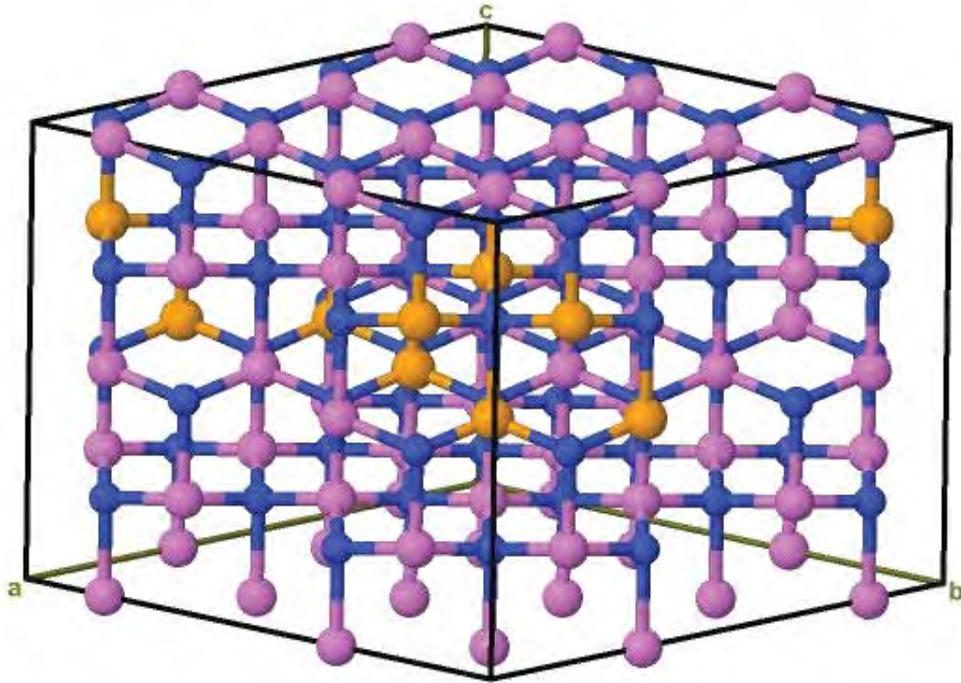
(f)



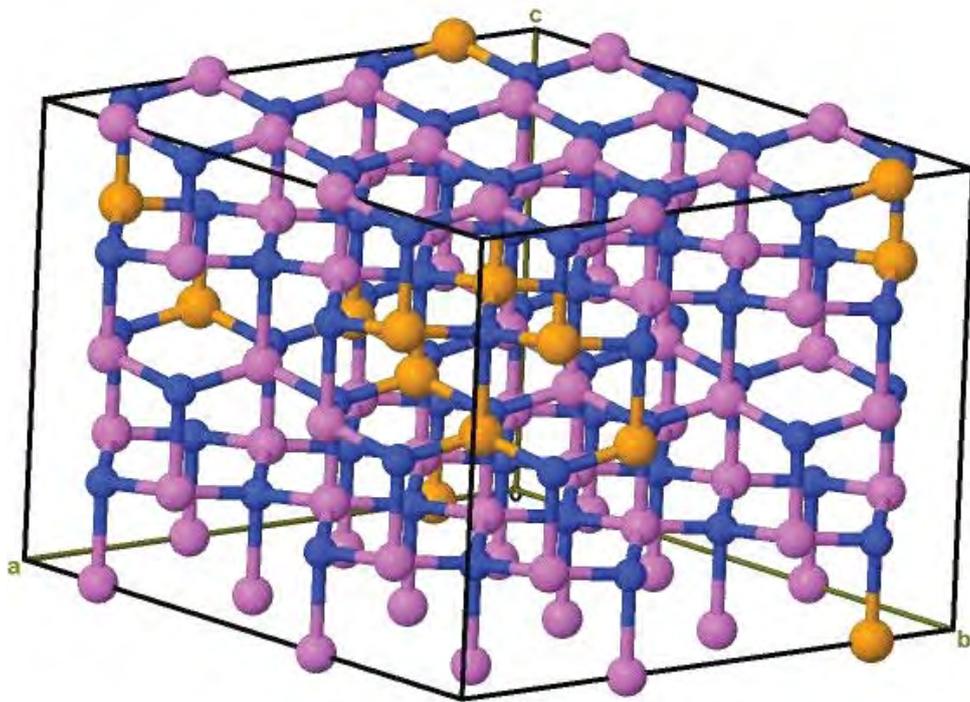
(g)



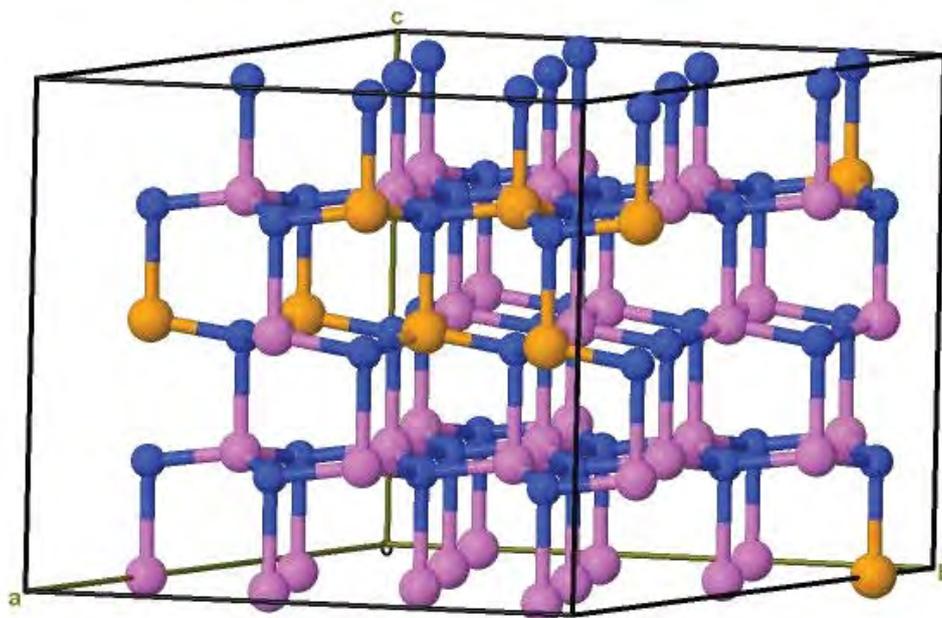
(h)



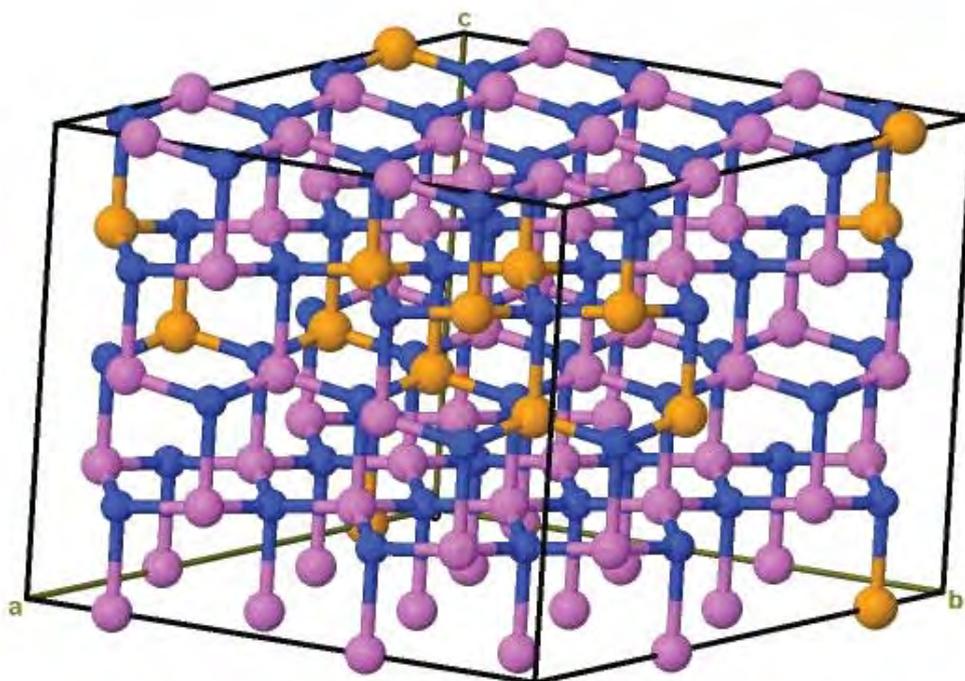
(i)



(i)



(k)



(l)

Figura 3.5: Estrutura cristalina do cristal $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ wurtzita, modelo representando célula unitária. (a) $\text{Ga}_{47}\text{Mn}_1\text{N}_{48}$, (b) $\text{Ga}_{46}\text{Mn}_2\text{N}_{48}$, (c) $\text{Ga}_{45}\text{Mn}_3\text{N}_{48}$, (d) modelo com 27 células unitárias do $\text{Ga}_{45}\text{Mn}_3\text{N}_{48}$, (e) $\text{Ga}_{44}\text{Mn}_4\text{N}_{48}$, (f) modelo com 27 células unitárias do $\text{Ga}_{44}\text{Mn}_4\text{N}_{48}$, (g) $\text{Ga}_{42}\text{Mn}_6\text{N}_{48}$, (h) modelo com 27 células unitárias do $\text{Ga}_{42}\text{Mn}_6\text{N}_{48}$, (i) modelo com 27 células unitárias do $\text{Ga}_{41}\text{Mn}_7\text{N}_{48}$, (j) modelo com 27 células unitárias do $\text{Ga}_{40}\text{Mn}_8\text{N}_{48}$, (k) $\text{Ga}_{39}\text{Mn}_9\text{N}_{48}$ e (l) modelo com 27 células unitárias do $\text{Ga}_{39}\text{Mn}_9\text{N}_{48}$. O átomo de Ga está representado na cor rosa, o átomo de Mn de laranja e o átomo de N em azul.

Neste trabalho otimizamos as posições internas do Ga e Mn e do GaN puro, nos sistemas com incorporação de Mn com diferentes dopagens foi utilizado os parâmetros de rede experimentais [88], para poder comparar melhor com os resultados teóricos. Existem casos em que a otimização leva a parâmetros de rede ligeiramente maiores que o experimental [89], e a otimização aumenta o tempo computacional para os modelos de supercélula, necessários para inserir o defeito no cristal.

Outro fator é que considerando os parâmetros de rede experimentais é possível investigar problemas relacionados a anisotropia do cristal, como o dicroísmo linear [90]. Os parâmetros de rede experimentais são apresentados na Tabela 3.1, os resultados apresentados foram obtidos e tratados por refinamento de Rietveld [88], e por interpolação. A energia total do sistema foi dividida pelo número de unidades de célula primitiva na supercélula, demonstrando que o modelo com 96 átomos apresenta menor energia e assim mais estável. Desta forma nossos resultados serão analisados somente para os modelos com 96 átomos, no qual podemos observar que ocorre aumento dos parâmetros de rede com aumento do número de átomos de Mn no sistema dopado (Fig.3.6).

Tabela 3.1: Dados estruturais experimentais do $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ por refinamento de Rietveld e teórico dos parâmetros de rede **a** e **c**, coordenada interna **u**, **c/a** (Å); volume (Å³) e energia por número de unidades de célula primitiva na supercélula **E/L** (eV).

xMn(%)	Supercélula	a(Å)	c(Å)	u	c/a(Å)	V (Å ³)	E/L(eV)*
0,0000	4	3,2039	5,2041	0,398	1,624	46,263	-0,107740330x10 ⁶
0,0000	32	3,2039	5,2041	0,398	1,624	46,263	-0,107740332x10 ⁶
0,0000	96	3,2039	5,2041	0,398	1,624	46,263	-0,107740332x10 ⁶
0,0208	96	3,2070	5,2042	0,395	1,623	46,353	-0,106862697x10 ⁶
0,0417	96	3,2097	5,2105	0,395	1,623	46,487	-0,105985143x10 ⁶
0,0625	32	3,2136	5,2190	0,396	1,624	46,677	-0,105107523x10 ⁶
0,0625	96	3,2136	5,2190	0,396	1,624	46,677	-0,105107585x10 ⁶
0,0833	96	3,2219	5,2220	0,404	1,621	46,945	-0,104229986x10 ⁶
0,1250	32	3,2258	5,2328	0,421	1,621	47,156	-0,102474560x10 ⁶
0,1250	96	3,2258	5,2328	0,421	1,621	47,156	-0,102474618x10 ⁶
0,1458	96	3,2277	5,2381	0,429	1,623	47,259	-0,101596941x10 ⁶
0,1667	96	3,2297	5,2435	0,437	1,623	47,367	-0,100719246x10 ⁶
0,1875	32	3,2316	5,2489	0,446	1,624	47,472	-0,099841464x10 ⁶
0,1875	96	3,2316	5,2489	0,446	1,624	47,472	-0,099841510x10 ⁶

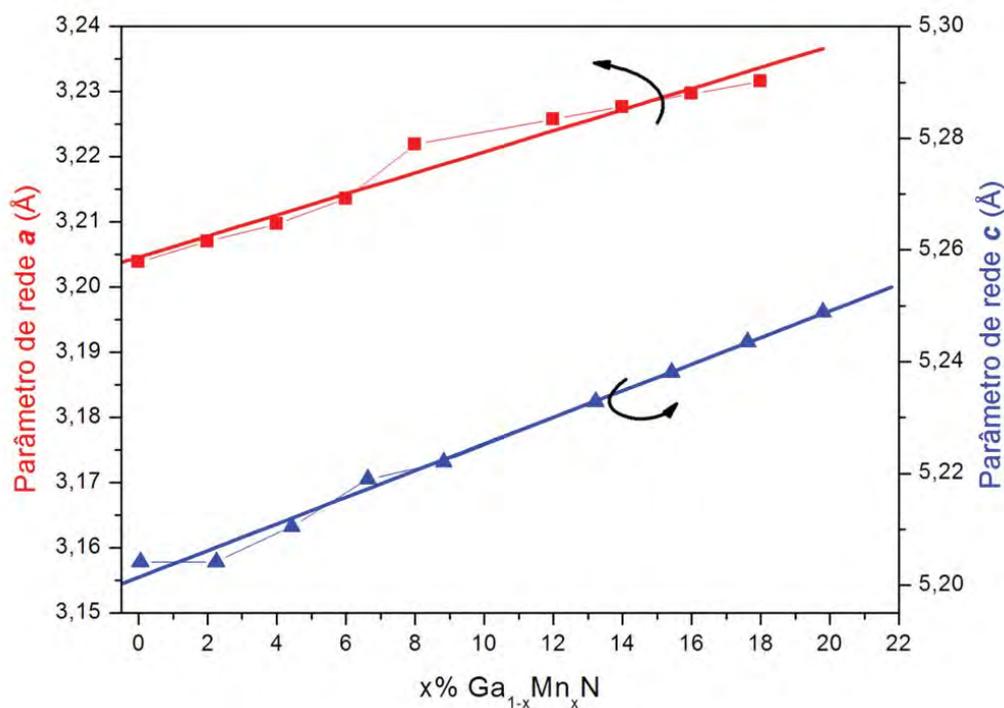


Figura 3.6: Parâmetros de rede **a** (linha quadrado-traço vermelho■), **c** (linha triângulo-traço azul▲) (Å) e percentagem de dopagem de Mn da célula unitária da estrutura tipo wurtzita do GaN (x%). As retas representam os ajustes lineares dos parâmetros de rede **a** (vermelha) e **c** (azul). As barras de erro foram omitidas, pois a precisão dos valores apresentados consta na quarta casa decimal para **c** e **a**.

Com os resultados dos cálculos podemos afirmar que para o GaN puro com 4, 32 e 96 átomos temos as mesmas distâncias de ligação Ga-N na base do tetraedro é de 1,9244 Å e na direção **c** é de 2,0712 Å.

Para os modelos dopados os cálculos teóricos conforme Tabela 3.2 mostram que nos intervalos $0,0 = x \leq 0,0208$ e $0,0417 \geq x \leq 0,0625$ as distâncias de ligação Ga[Mn] – N, na base do tetraedro, têm um ínfimo acréscimo e de $x = 0,0$ para $x \leq 0,0625$ este decréscimo é da ordem de aproximadamente 0,01 Å e ocorre uma diminuição no ângulo de ligação na base do tetraedro neste mesmo intervalo. Assim, podemos concluir que há uma expansão praticamente isotrópica da rede para pequenas quantidades de Mn.

Para quantidades de $x \geq 0,0625$ as distâncias de ligação Ga[Mn] – N na base do tetraedro sofrem um decréscimo, e a distância de ligação Ga[Mn] – N na direção **c** sofre acréscimo de 0,18 Å. Um dos motivos que leva expansão é o fato do átomo de Mn apresentar um raio atômico maior que o do Ga na ordem de 0.14 Å, o que exige um maior espaço para estabilização quando inserido na rede do GaN.

Tabela 3.2: Dados estruturais experimentais do $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ por refinamento de Rietveld[†] e teórico^{**} da distância de ligação (Å), na direção **a** e **b**, na direção **c**, ângulo de ligação (graus), na direção **a** e **b** (α) e na direção **c** (β).

x_{Mn}	Distância de ligação*		Distância de ligação**		Ângulo de ligação**	
	Direção a e b	Direção c	Direção a e b	Direção c	Plano a e b (α)	Plano c (β)
0,0000	1,924	2,071	1,9244	2,0712	112,698	106,012
0,0200	1,931	2,056				
0,0208	1,933	2,059	1,9305	2,0557	112,323	106,443
0,0417			1,9196	2,1050	113,463	105,104
0,0500	1,933	2,059				
0,0625			1,9331	2,0667	112,442	106,306
0,0700	1,933	2,074				
0,0800	1,927	2,110				
0,0833			1,9265	2,1097	113,480	105,083
0,1250			1,9077	2,2030	115,440	102,515
0,1458			1,9003	2,2471	116,266	101,286
0,1667			1,8932	2,2946	117,077	99,952
0,1800	1,887	2,341				
0,1875			1,8872	2,3410	117,786	98,638

*[88], **esta tese.

Em todas as concentrações a distância de interação Mn-Mn é menor na direção **c** que na direção **a** e **b** descritos na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Dados estruturais teóricos do $Ga_{1-x}Mn_xN$ da distância de interação Mn-Mn (Å), na direção **a** e **b** e na direção **c**.

xMn	Distância de interação Mn-Mn*	
	Direção a e b	Direção c
0,0417	3,2100	
0,0625	3,2136	3,2019
0,0833	3,2219	3,2059
0,1250	3,2258	3,2116
0,1458	3,2277	3,2144
0,1667	3.2297	3.2172
0,1875	3.2316	3.2201

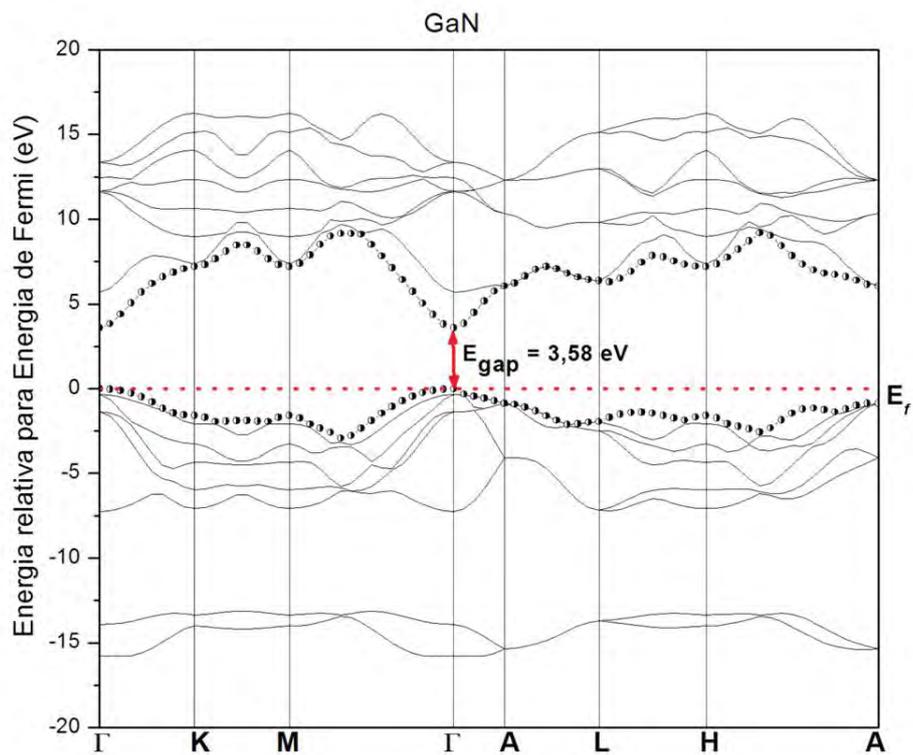
*esta tese

Com a incorporação de Mn em GaN temos uma distorção na estrutura do GaN na vizinhança dos átomos de Mn, que está em boa concordância com dados experimentais [91], diminuindo a distância de ligação Mn-N na direção **a** e **b** e um aumento na direção **c**, ao mesmo tempo que a interação Mn-Mn aumenta. Essa deformação preferencial na direção **c** pode estar relacionada com a maior contribuição dos orbitais N-2p_z.

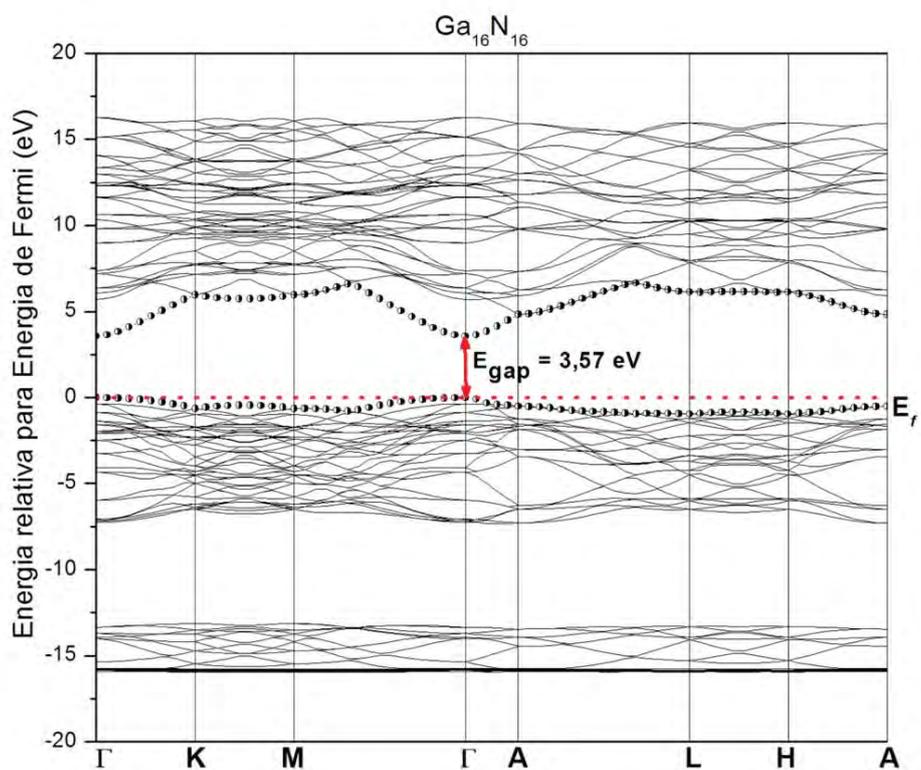
3.4 Estrutura de Bandas e Densidade de Estados

3.4.1 GaN puro

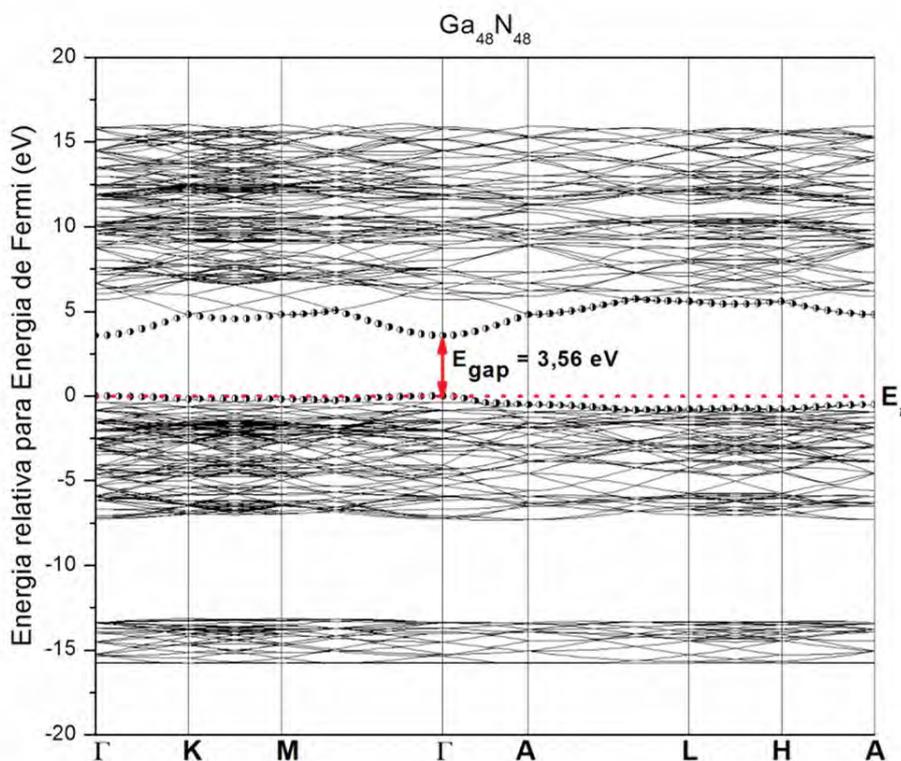
Para facilitar a discussão da estrutura de bandas de energia da liga semicondutora $Ga_{1-x}Mn_xN$, apresentaremos os resultados obtidos para GaN puro. Este resultado é apresentado para os diferentes modelos de supercélula.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.7: Estruturas de bandas de energia do GaN puro. (a) calculadas para as células unitárias contendo 4 átomos (a), 32 átomos (b) e 96 átomos (c). As energias são referidas ao nível de Fermi.

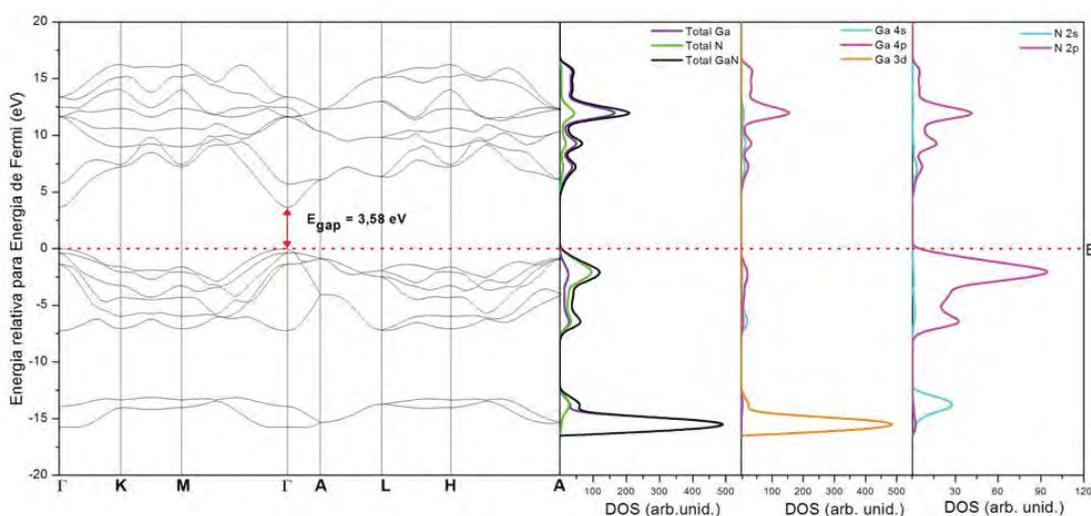
Com os resultados obtidos para estrutura de bandas do GaN puro, para a fase hexagonal wurtzita, calculados para células com 4, 32 e 96 átomos, apresentam valores para o gap de 3,58 eV, 3,57 eV e 3,56 eV respectivamente conforme apresentado nas figuras 3.7 (a, b e c), todos com um gap direto no ponto Γ (centro da zona de Brillouin). Este valor está de bom acordo com os dados experimentais $E_{\text{gap}} = 3,23 - 3,44 \text{ eV}$ [9, 92-93].

No entanto os resultados teóricos encontrados na literatura [89, 94-98] apresentam gap que varia de 1,75 – 3,6 eV dependendo da aproximação utilizada, pois é bem conhecido que alguns métodos DFT (LDA, GGA, PBE) subestimam o valor do gap.

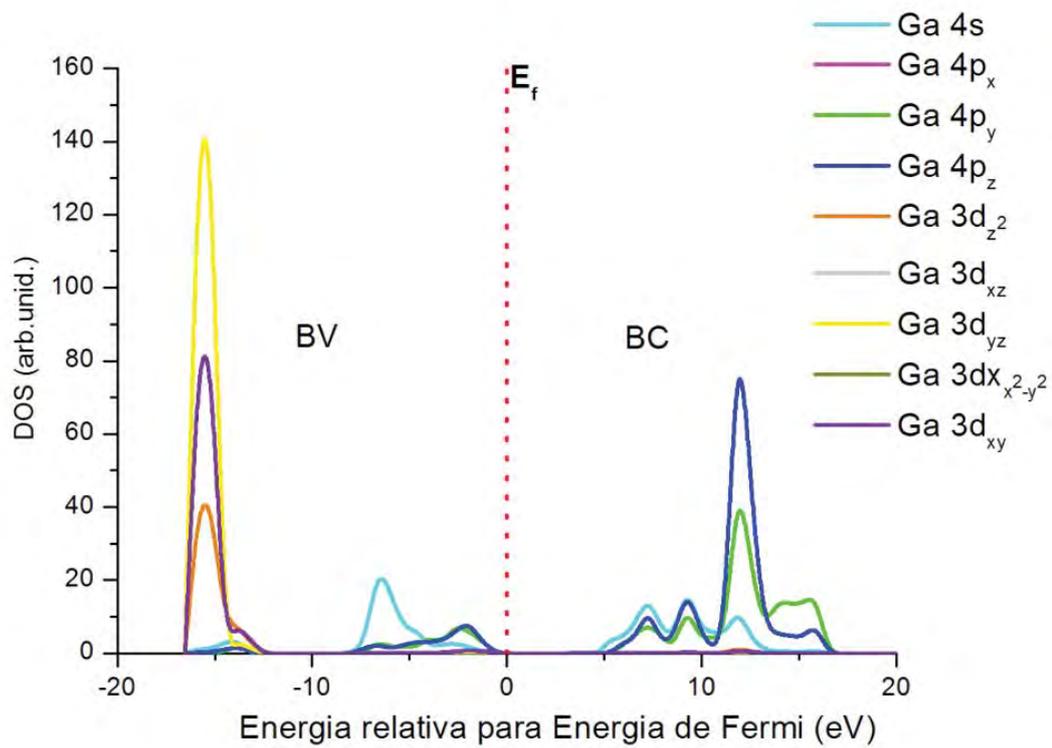
Este gap amplo e direto torna o GaN um importante material para a construção de dispositivos optoeletrônicos. Um semiconductor de gap direto como no caso do GaN apresenta a emissão de um fóton com um mesmo vetor de onda \vec{k} inicial e final, mantendo uma emissão eficiente de fótons.

Analisando a Figura 3.8 as curvas de dispersão de energia que compõem a banda de valência é o conjunto de bandas de energia estreita centrada entre -15,77 e -13,93 eV com uma largura de 1,84 eV, originárias dos orbitais Ga-3d e N-2s; e as bandas de energia larga centrada entre -7,26 e 0,0 eV com uma largura de 7,26 eV, originárias dos orbitais prioritariamente N-2p. As curvas de dispersão de energia que compõem a banda de condução é o conjunto de bandas com energia larga centrada entre 3,58 e 13,37 eV com uma largura de 9,79 eV, originárias dos orbitais Ga-4p e N-2p.

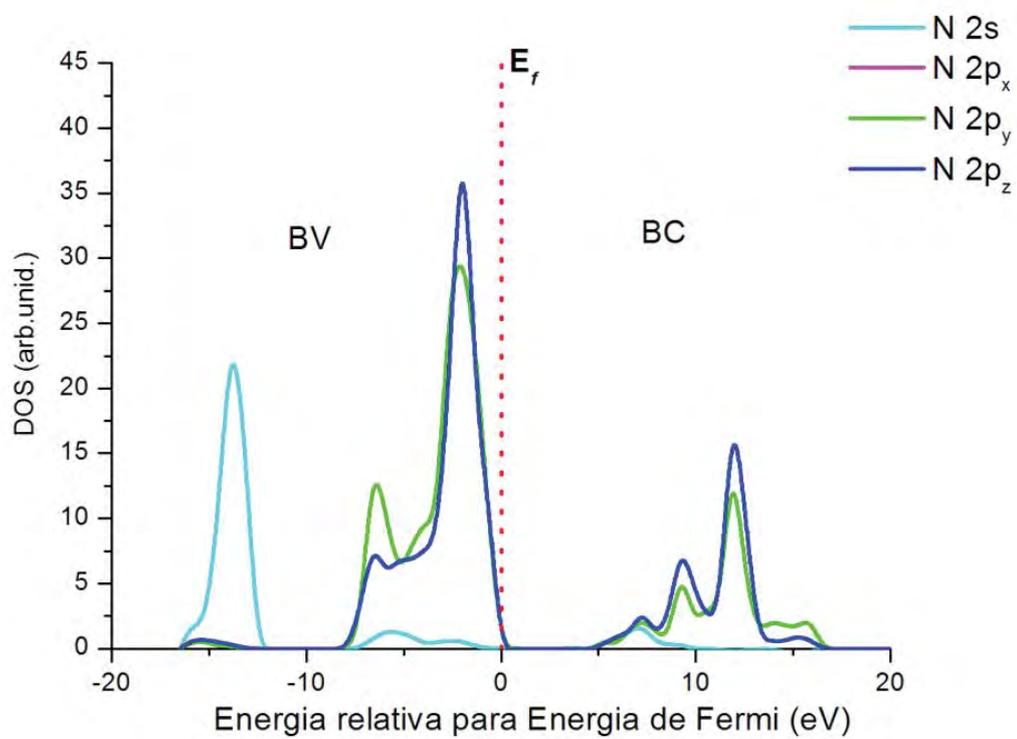
A banda de energia próxima ao nível de Fermi no topo da banda de valência tem contribuição dos orbitais N-2p_z nos pontos Γ , K, M, L e H, uma contribuição N-2p_y no ponto A e do N-2p_x no ponto H. No fundo da banda de condução temos somente hibridizações Ga-4s, Ga-4p_x e N-2s e N-2p_x ao longo de todos os pontos simetria da zona de Brillouin, descrito na Figura 3.8 (d).



(a)



(b)



(c)

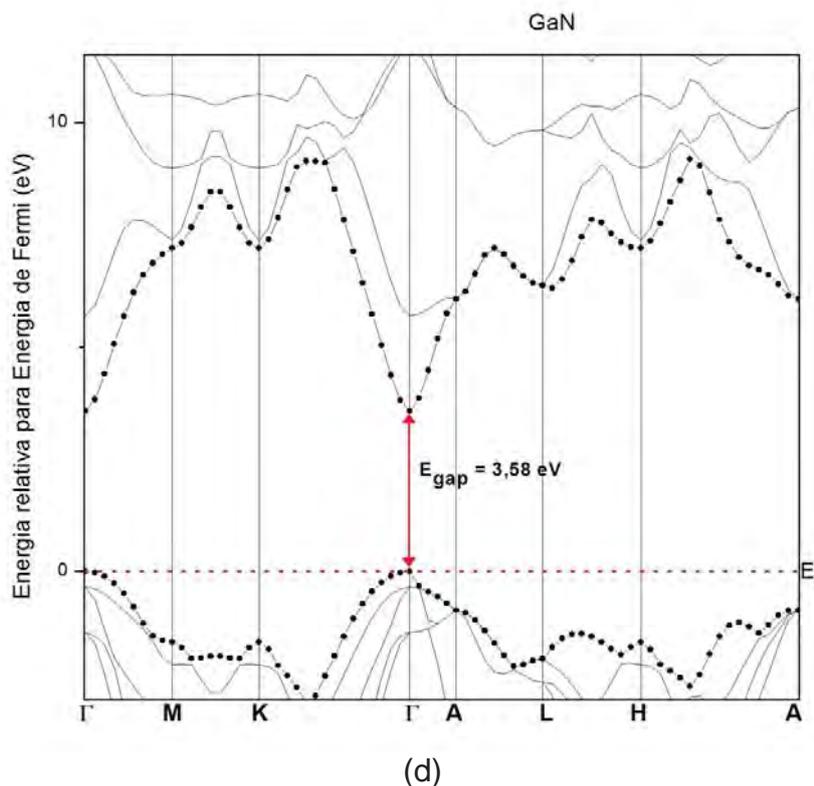
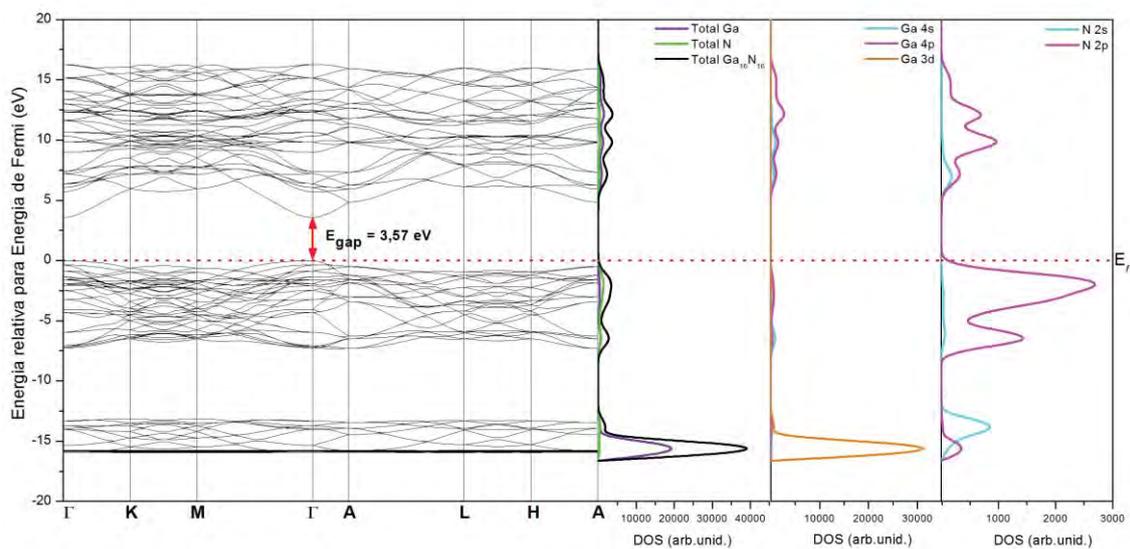


Figura 3. 8: Estrutura de bandas de energia do GaN puro acoplado a Densidade de estados (DOS) (a), Densidade de estados parcial do Ga (b), Densidade de estados parcial do N (c) e curva de dispersão de energia do topo da banda de valência e do mínimo da banda de condução (d). As linhas tracejadas denotam a posição da energia de Fermi.

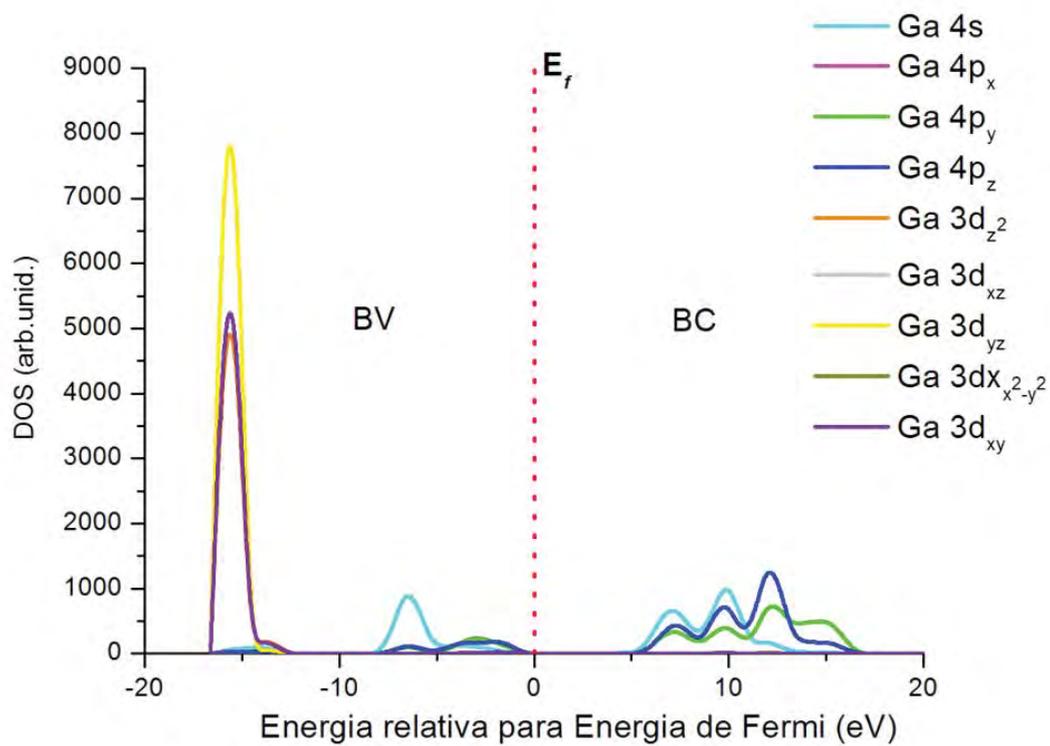
Para o modelo de supercélula com 32 átomos Figura 3.9 as curvas de dispersão de energia que compõem a banda de valência está composta por um conjunto de bandas de energia estreita centrada entre -15,92 e -13,34 eV com uma largura de 2,58 eV, originárias dos orbitais Ga-3d e N-2s e as bandas de energia larga centrada entre -7,26 e 0.0 eV com uma largura de 7,26 eV, originárias dos orbitais N-2p. As linhas que compõem a banda de condução apresentamos o conjunto de bandas com energia larga centrada entre 3,58 e 16,27 eV com uma largura de 12,70 eV, originárias dos orbitais Ga-4p e N-2p.

A banda que corresponde ao máximo de energia na banda de valência nos pontos Γ , K e M tem uma contribuição majoritária dos orbitais N-2p_z e nos pontos A, L e H dos orbitais Ga-4s e N-2s. No fundo da banda de

condução temos hibridizações Ga-4s e N-2s ao longo de todos os pontos simetria da zona de Brillouin, descrito na Figura 3.9 (d).



(a)



(b)

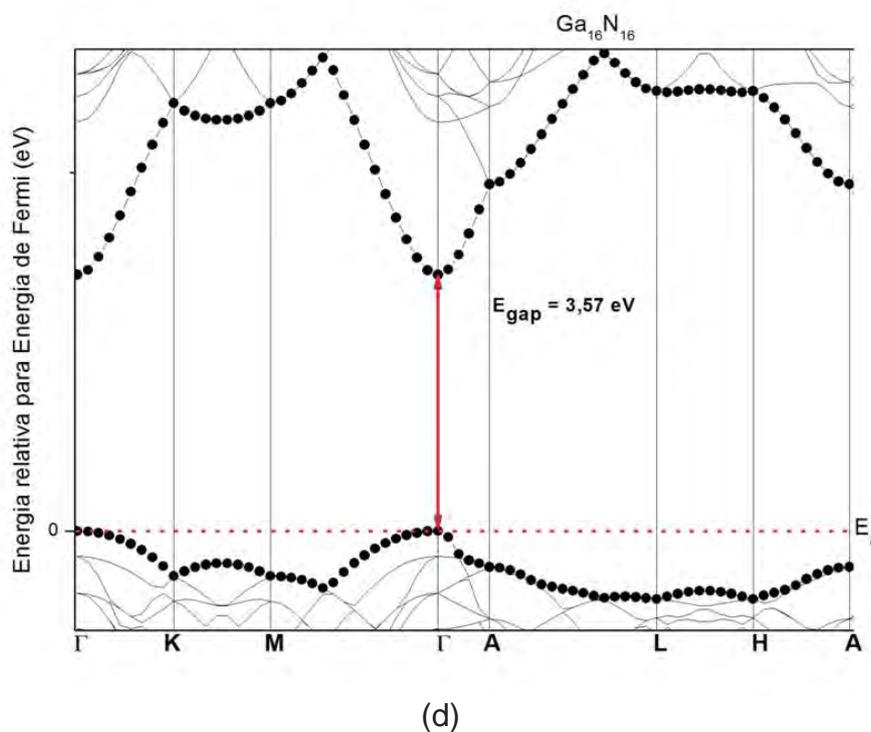
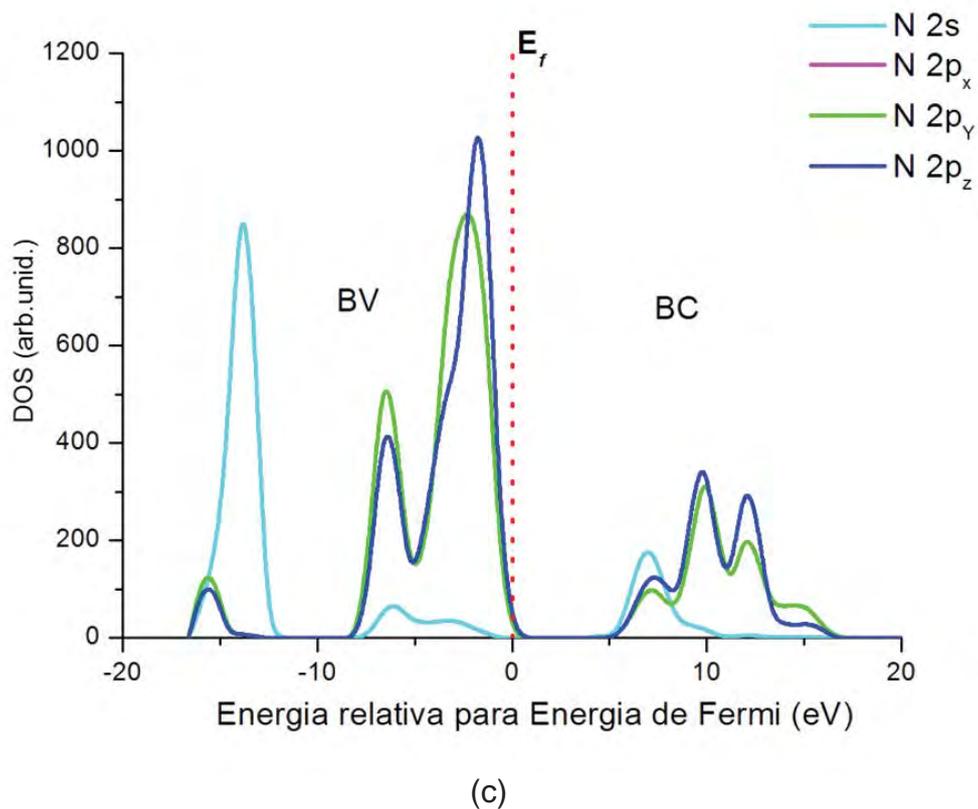
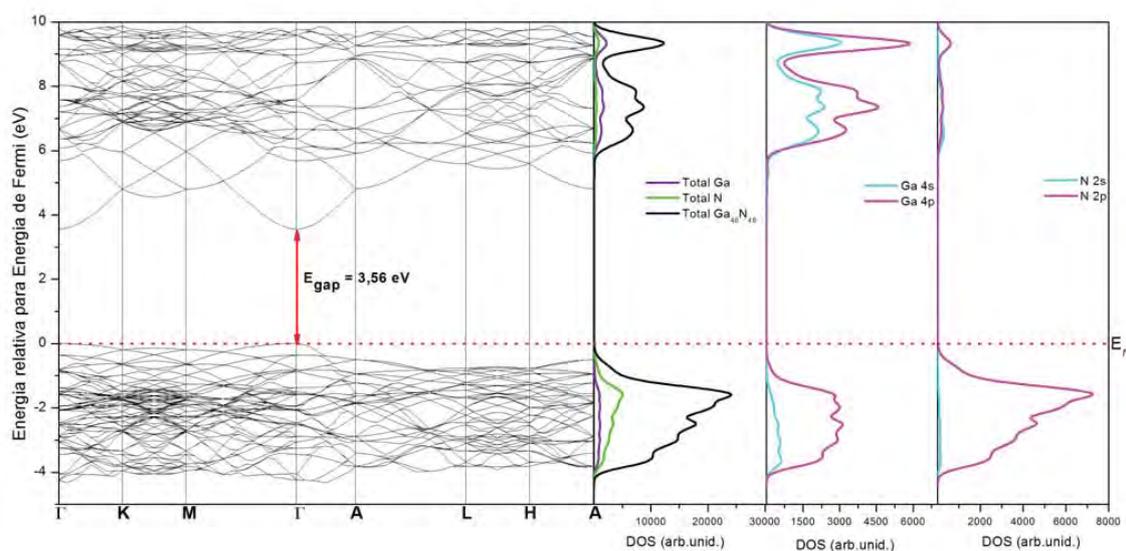


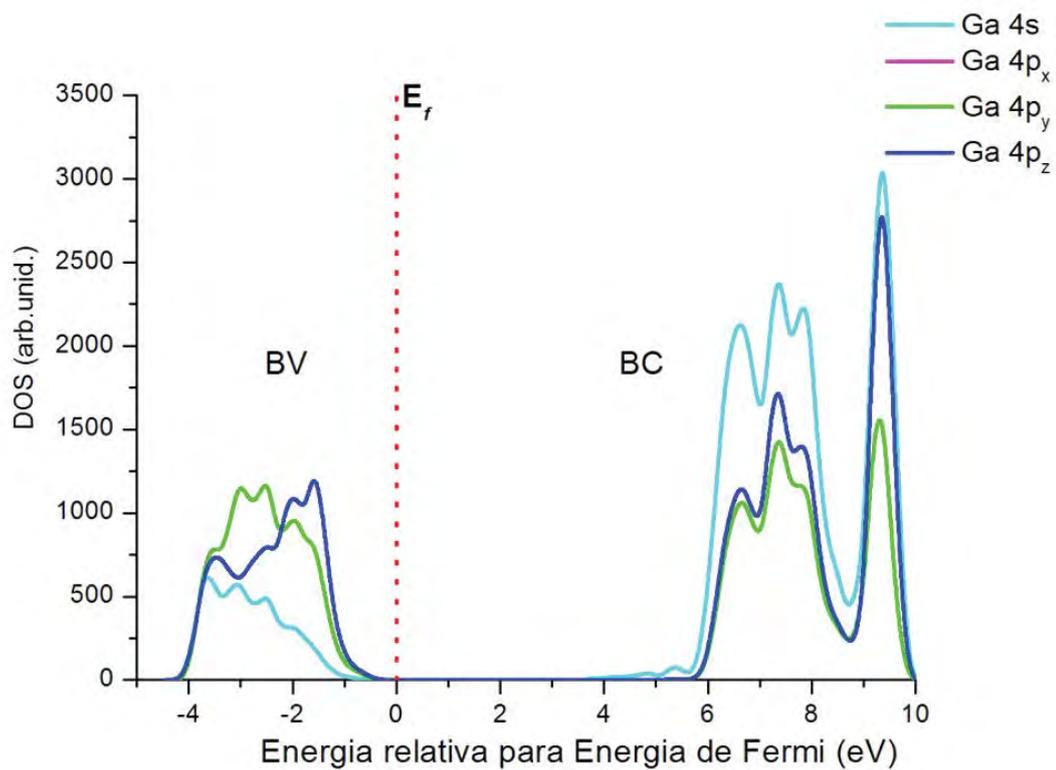
Figura 3. 9: Estrutura de bandas de energia do GaN modelo supercélula 32 átomos acoplado a Densidade de estados (DOS) (a), Densidade de estados parcial do Ga (b), Densidade de estados parcial do N (c) e curva de dispersão de energia do topo da banda de valência e do mínimo da banda de condução (d). As linhas tracejadas denotam a posição da energia de Fermi.

O modelo de supercélula com 96 átomos Figura 3.10 as curvas de dispersão de energia que compõem a banda de valência está composta está representada apenas pelas bandas de energia larga centrada entre -4,24 e 0,0 eV com uma largura de 4,24 eV, originárias dos orbitais Ga-4p e N-2p. As linhas que compõem a banda de condução apresentamos o conjunto de bandas com energia larga centrada entre 3,56 e 9,77 eV com uma largura de 6.21 eV, originárias dos orbitais Ga-4s e 4p.

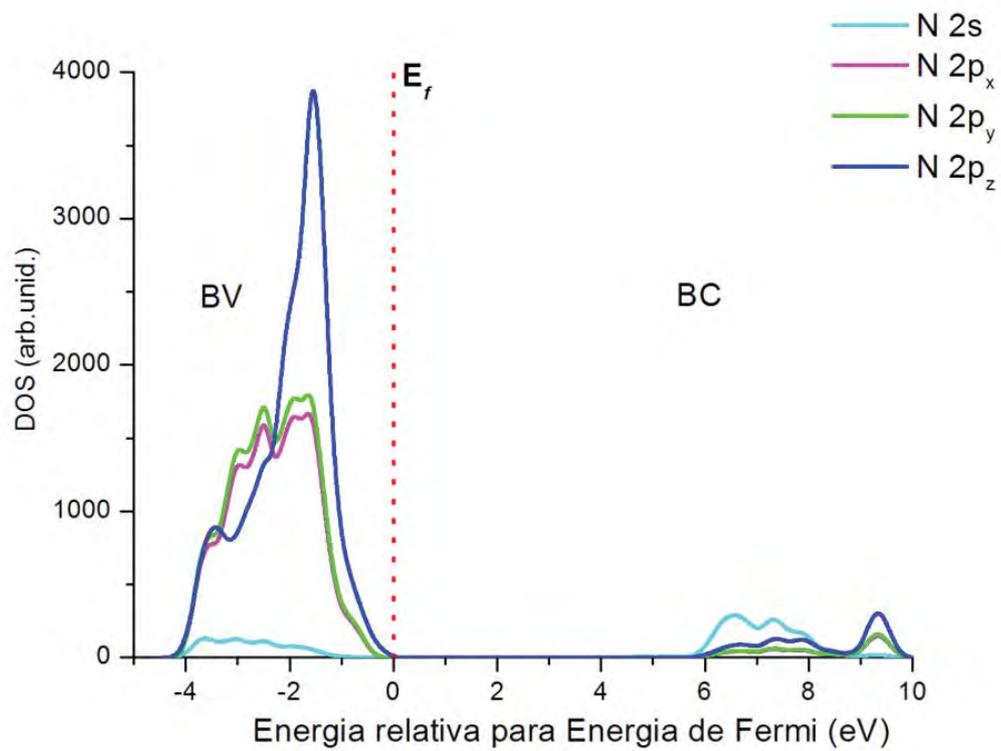
A banda de energia próxima ao nível de Fermi no topo da banda de valência e no fundo da banda de condução tem uma contribuição do orbital N-2p_z e uma hibridização dos orbitais Ga-4s e N-2s ao longo de todos os pontos simetria da zona de Brillouin, descrito na figura 3.10 (d).



(a)



(b)



(c)

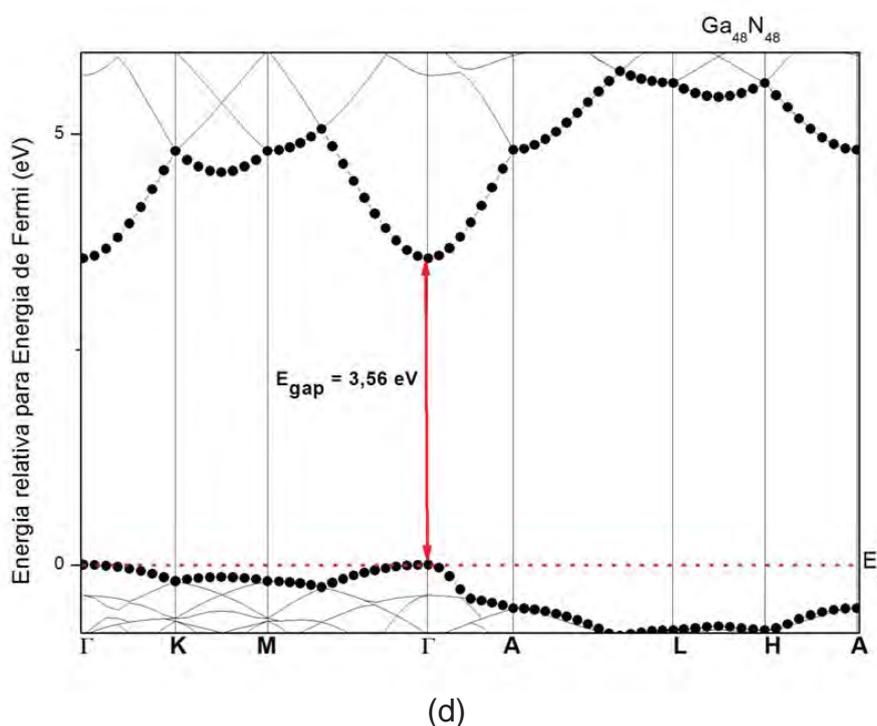


Figura 3.10: Estrutura de bandas de energia do GaN modelo supercélula 96 átomos acoplado a Densidade de estados (DOS) (a), Densidade de estados parcial do Ga (b), Densidade de estados parcial do N (c) e curva de dispersão de energia do topo da banda de valência e do mínimo da banda de condução (d). As linhas tracejadas denotam a posição da energia de Fermi.

3.4.2 GaN dopado com Mn

Neste trabalho, com a finalidade de fornecer informações e interpretações dos resultados experimentais, fizemos um estudo detalhado do GaN dopado com Mn, para diferentes concentrações ($x = 0,0208$ a $0,1875$), para analisar e interpretar suas propriedades eletrônicas, em termos da estrutura de bandas (EB) e da densidade de estados (DOS), projetada sobre os átomos. A EB permite identificar os níveis eletrônicos na região da banda de valência (BV) e da banda de condução (BC) e a DOS fornece informações dos orbitais atômicos que mais contribuem na EB.

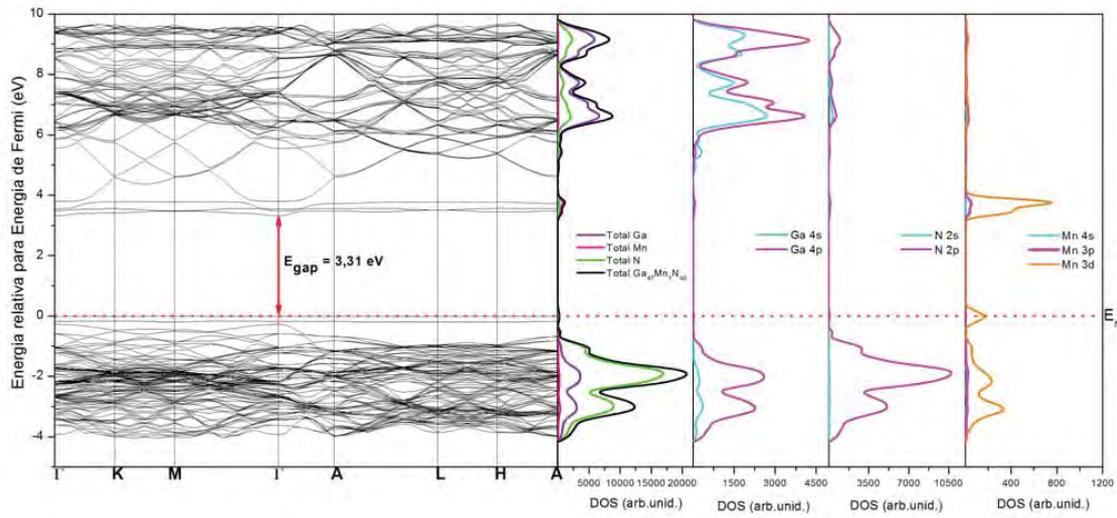
Vários trabalhos com cálculos de primeiros princípios são apresentados na literatura [99-103], dentre estes cálculos temos com o GaN puro [104-106] e dopado com Mn, para dopagens com ($x = 0,03 - 0,05$) [58, 97, 107], ($x = 0,0625$) [89, 97, 108], ($x = 0,0125$) [89, 107, 109], e ($x = 0,025$) [110], porém a maioria dos trabalhos experimentais foram realizados em amostras com concentrações entre 1% e 25% [63, 111-113], esta variação de concentração e técnicas experimentais gerou nos estudos sobre este material discrepâncias significativas e discordância na origem das propriedades magnéticas.

Inicialmente, apresentamos os resultados teóricos para o *bulk*, modelo de supercélula com 96 átomos (Figura 3.2), com concentrações entre 2% e 18%, por corresponderem aos valores típicos das concentrações de Mn obtidas experimentalmente na dopagem de semicondutores III-V [63].

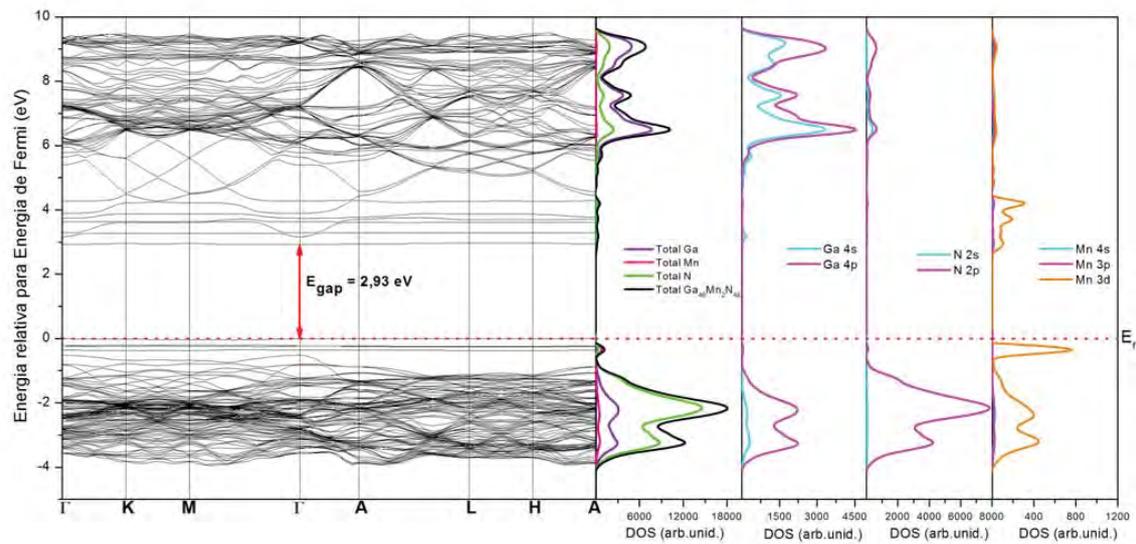
O conhecimento da estrutura de bandas é indispensável no estudo de várias propriedades de semicondutores. Quando ocorre a incorporação de Mn no GaN surge estados eletrônicos no interior do gap, causados pelos níveis 3d semi-preenchidos do Mn, contribuindo para a diminuição do gap da ordem de 0,25 eV em relação ao GaN puro, para o $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ com $x = 0,0208$.

Os resultados obtidos para EB acoplado à DOS para os modelos correspondentes as concentrações ($x = 0,0208$), ($x = 0,0417$) e ($x = 0,6250$), representados na Figura 3.11(a), (b) e (c), respectivamente, apresentam um gap direto no ponto Γ para as respectivas concentrações. No caso da DOS temos uma predominância da contribuição eletrônica dos orbitais N-2p nos níveis mais internos na BV e do Ga -4p e -4s nos níveis da BC. Os orbitais Mn-

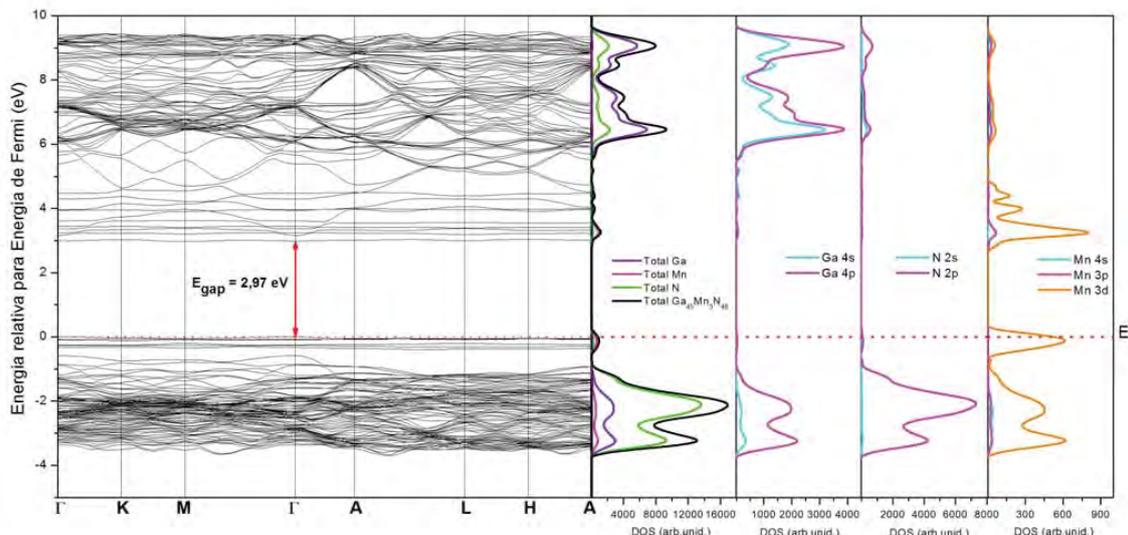
3d tem uma maior participação no topo da BV, próximos ao nível de Fermi e no mínimo da BC.



(a)



(b)

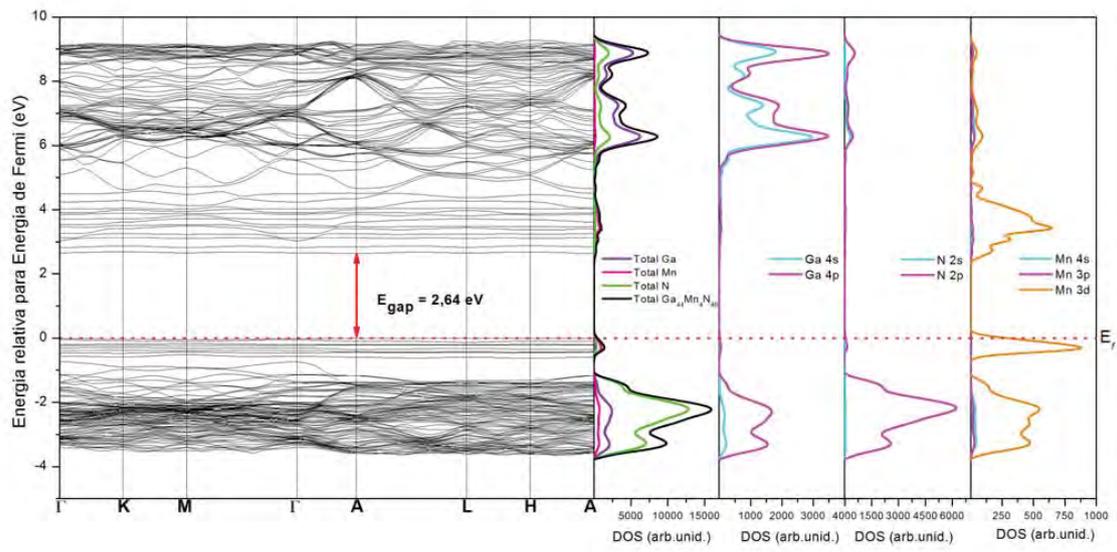


(c)

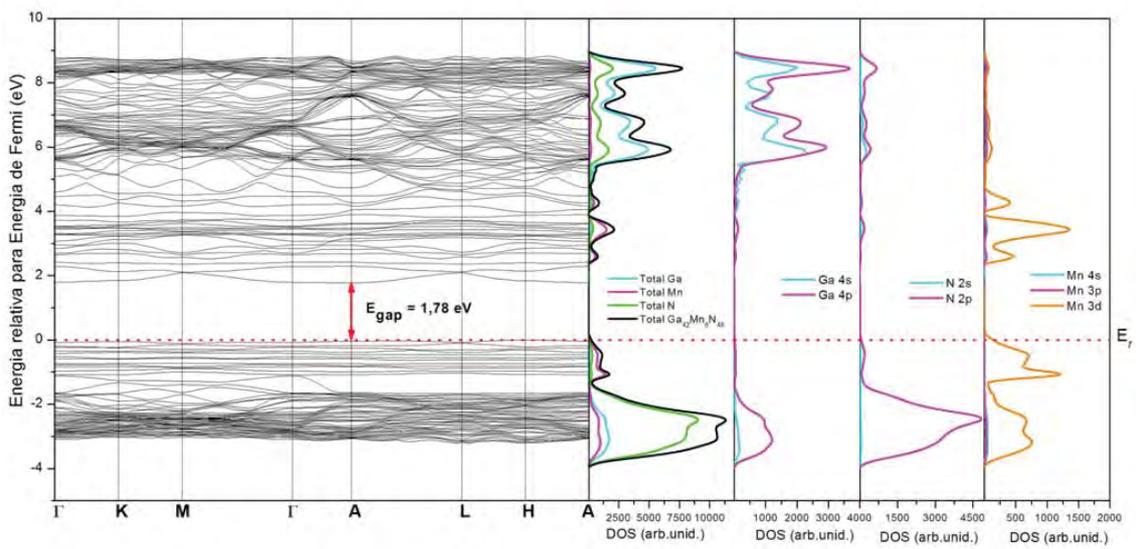
Figura 3.11: EB acoplado a DOS total e parcial para $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$. (a) ($x = 0,0208$), (b) ($x = 0,0417$) e (c) ($x = 0,0625$). O zero da escala de energia foi ajustado a energia de Fermi e as linhas tracejadas denotam a posição da energia de Fermi.

Nestas diferentes concentrações o gap teórico do $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ está no ponto Γ da região de alta simetria da zona de Brillouin, o mesmo do GaN puro. Com o aumento da concentração ocorre uma diminuição do gap de aproximadamente 0,3 eV, exceto entre as concentrações de ($x = 0,0417$) e ($x = 0,0625$), que apresenta um ligeiro incremento de 0,04 eV.

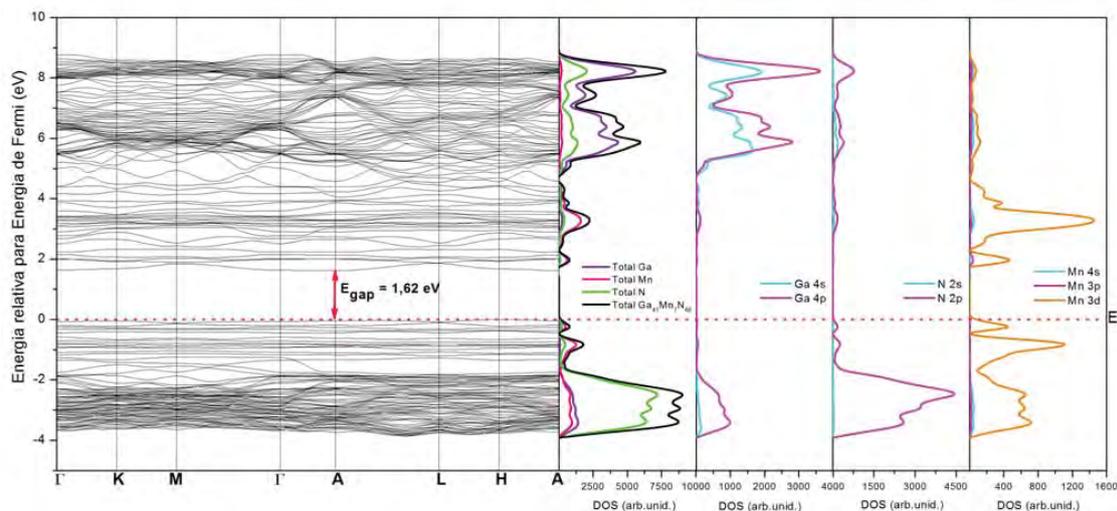
Com o aumento da concentração, para as dopagens de ($x = 0,0833$), ($x = 0,1250$), ($x = 0,1458$) e ($x = 0,1667$), o gap teórico passa do ponto Γ , como verificado nas concentrações anteriores, para o ponto A, (Figura 3.12). A contribuição eletrônica dos orbitais, apresentada nas concentrações anteriores, praticamente não se altera.



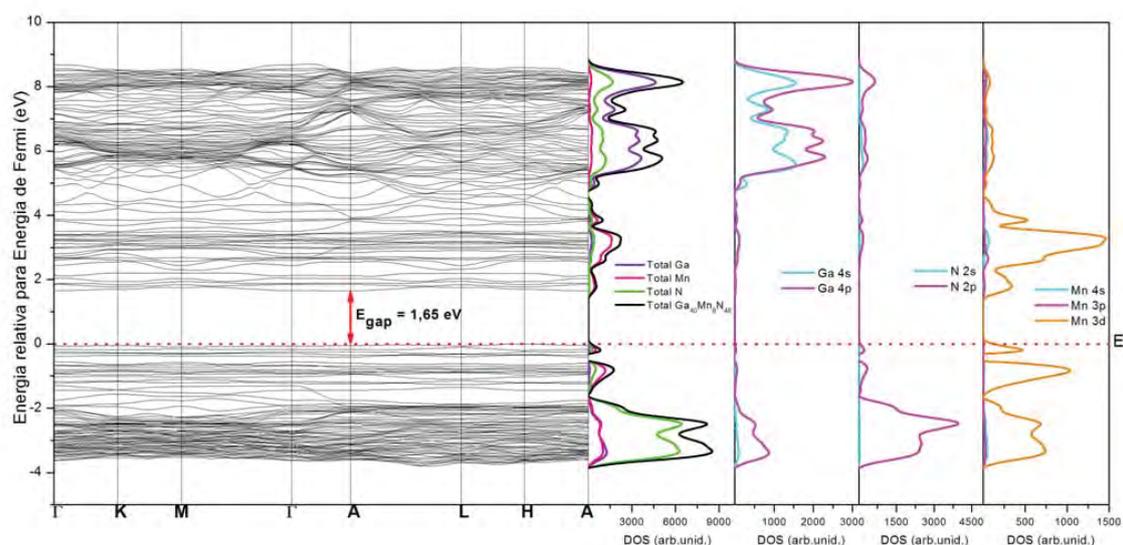
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3.12: EB acoplado a DOS total e parcial para $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$. (a) ($x = 0,0833$), (b) ($x = 0,1250$), (c) ($x = 0,1458$) e (d) ($x = 0,1667$). O zero da escala de energia foi ajustado a energia de Fermi e as linhas tracejadas denotam a posição da energia de Fermi.

A respeito da topologia da EB pode-se observar o incremento no número das bandas devidas ao Mn, na região correspondente à zona proibida do GaN puro, tanto na parte inferior da BC como na parte superior da BV, o que produz a redução do gap de energia.

O $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ com uma concentração de ($x = 0,1875$) apresenta um gap que se reduz até 0,87 eV, sendo neste caso indireto entre os pontos H – M (Figura 3.13). Esta concentração apresentada na DOS uma maior sobreposição dos orbitais Mn-3d e N-2p no topo da BV que nos casos anteriores, mantendo a predominância da contribuição eletrônica dos orbitais N-2p nos níveis mais internos. Na BC os orbitais Mn-3d tem uma maior participação no mínimo da BC e os orbitais Ga-4p nos níveis de maior energia.

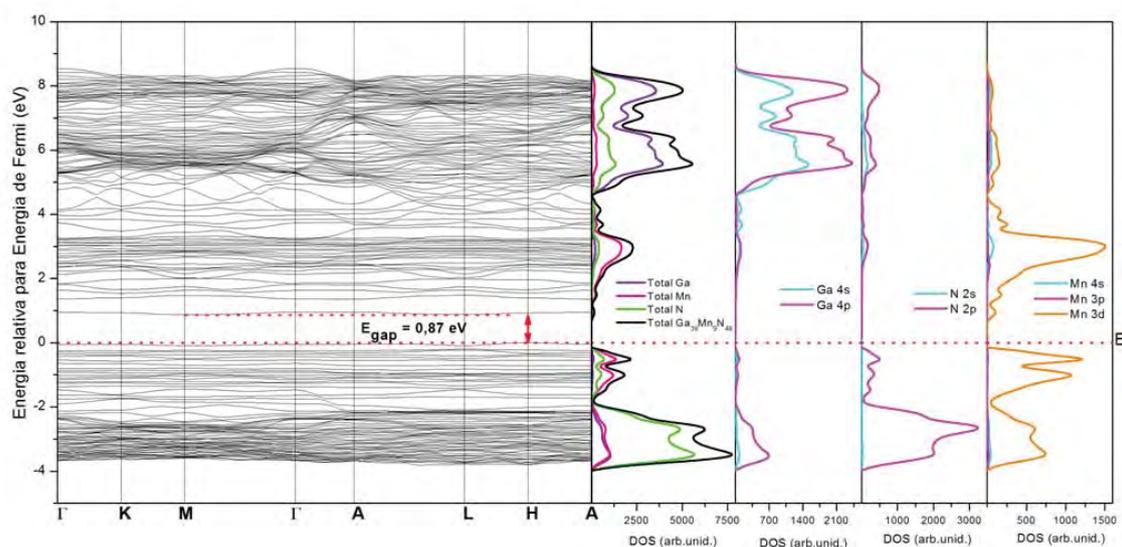


Figura 3.13: EB acoplado a DOS total e parcial para $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ ($x = 0,1875$). O zero da escala de energia foi ajustado a energia de Fermi e as linhas tracejadas denotam a posição da energia de Fermi.

Analisando a largura das bandas, podemos observar que a influência do aumento da concentração é essencial para o aumento da largura das bandas Mn-3d, devido a maior interação entre os átomos de Mn (Tabela 3.4). Na parte superior da BC a largura decresce muito pouco e no mínimo próximo da BC cresce consideravelmente. No caso da BV no topo a largura cresce expressivamente e decresce pouco na região mais profunda.

Tabela 3.4: Distâncias (eV) das curvas de dispersão de energia que compõem a BV e BC do $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$.

%xMn	BC parte superior		Mínimo próximo da		BV topo do nível		BV níveis mais	
			BC		de Fermi		internos	
	Início	Largura	Início	Largura	Início	Largura	Início	Largura
0,0208	3,79	5,77	3,32	0,23	-0,18	0,17	-3,93	3,65
0,0417	5,50	3,65	2,96	2,19	-0,38	0,37	-3,76	3,17
0,0625	5,39	4,00	2,99	1,48	-0,34	0,34	-3,32	2,74
0,0833	5,10	4,01	2,66	1,48	-0,56	0,54	-3,34	2,60
0,1250	5,09	3,69	1,79	2,81	-0,082	0,01	-3,61	2,49
0,1458	5,20	3,56	1,64	3,37	-0,07	0,20	-3,66	2,32
0,1667	5,14	3,53	1,66	3,25	-0,07	1,23	-3,66	2,17
0,1875	5,27	3,53	0,95	4,26	-0,05	1,59	-3,67	1,92

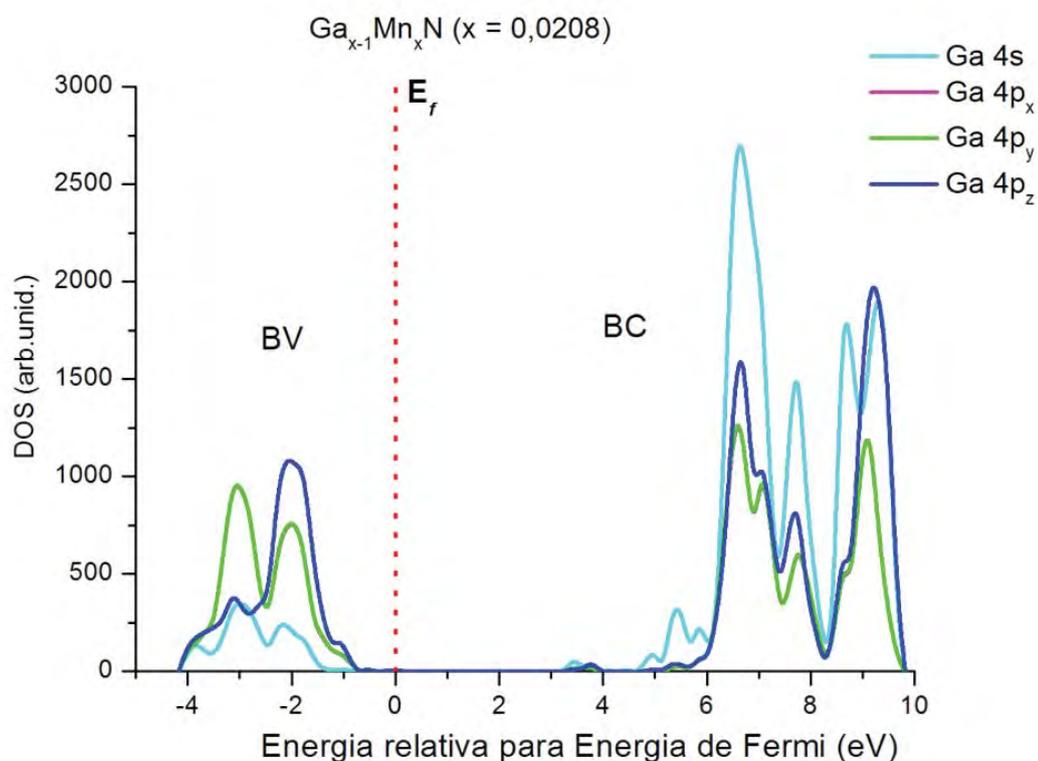
A estrutura do GaN é tetraédrica, com uma distorção na base formada pelos formada pelos átomos de N e Mn, porém esta distorção é muito pequena e não altera a simetria do cristal, assim os estados 3d do Mn estão divididos pelo campo cristalino em estados duplamente degenerados (e_g) $3d(x^2 - y^2, z^2)$ e estados triplamente degenerados (t_{2g}) $3d(x_y, y_z, x_z)$.

As Figuras 3.14 a 3.21 representam os resultados para a DOS projetados em termos dos orbitais atômicos para as diferentes concentrações. Ao analisar os modelos, observamos que a BV possui contribuição predominantemente dos orbitais atômicos do nitrogênio, em especial do orbital $2p_z$ e na BC dos orbitais atômicos do Gálio $4p_z$, ambos nos níveis de menor energia.

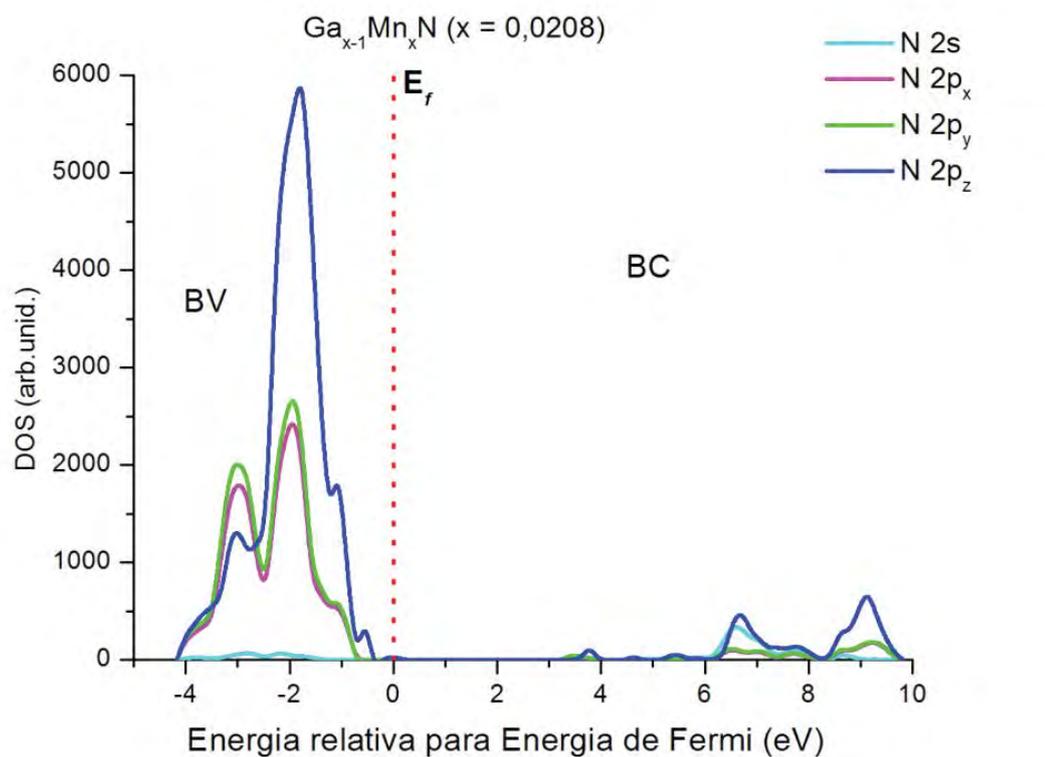
Nesta análise, também é possível observar que no mínimo da BC, tem maior contribuição dos orbitais atômicos do manganês, com preponderância dos orbitais $3d_z^2$ (e_g) e em menor medida $3d_{xy}$ (t_{2g}) nas

concentrações ($x = 0,0208$), ($x = 0,0417$), ($x = 0,0833$), ($x = 0,1250$), ($x = 0,1667$) e ($x = 0,1875$). É possível observar que a contribuição dos orbitais $3d_z^2$ (e_g) é muito intensa na zona de 3,7 eV com um ligeiro deslocamento para a região de menor energia ($\sim 3,5$ eV) quando temos maior quantidade de Mn, também observa-se que com o aumento da concentração do manganês os orbitais $3d_{xy}$ (t_{2g}) e $3d_{x^2-y^2}$ (e_g) adquirem uma maior importância na parte baixa próxima ao mínimo da BC.

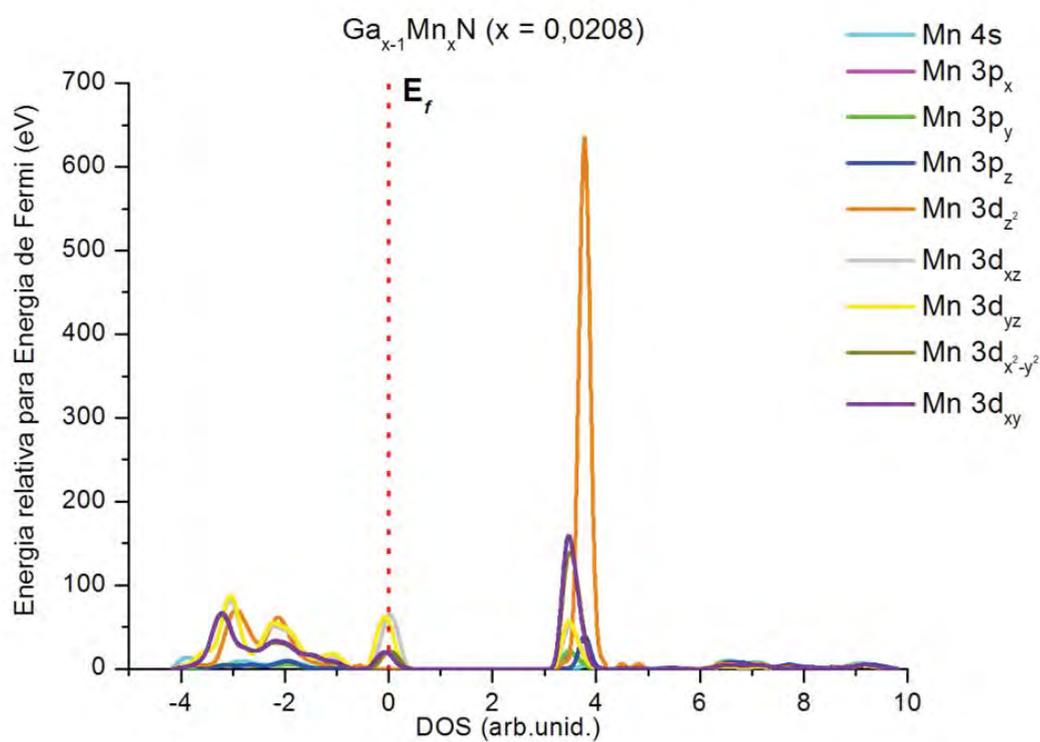
Para a concentração ($x = 0,0625$) a contribuição mais significativa é do orbital $3d_{x^2-y^2}$ (e_g) e $3d_{xy}$ (t_{2g}), e há um desdobramento em dois picos de distinta energia dos orbitais $3d_z^2$. Na BV, nos níveis mais internos, todas as concentrações provêm dos orbitais $2p_z$ dos átomos de nitrogênio e no topo da BV dos orbitais $3d_{x^2-y^2}$ (e_g) e $3d_{xz}$ e $3d_{yz}$ (t_{2g}) do manganês e na concentração de ($x = 0,0625$) ocorre a contribuição do orbital $3d_z^2$ (e_g).



(a)

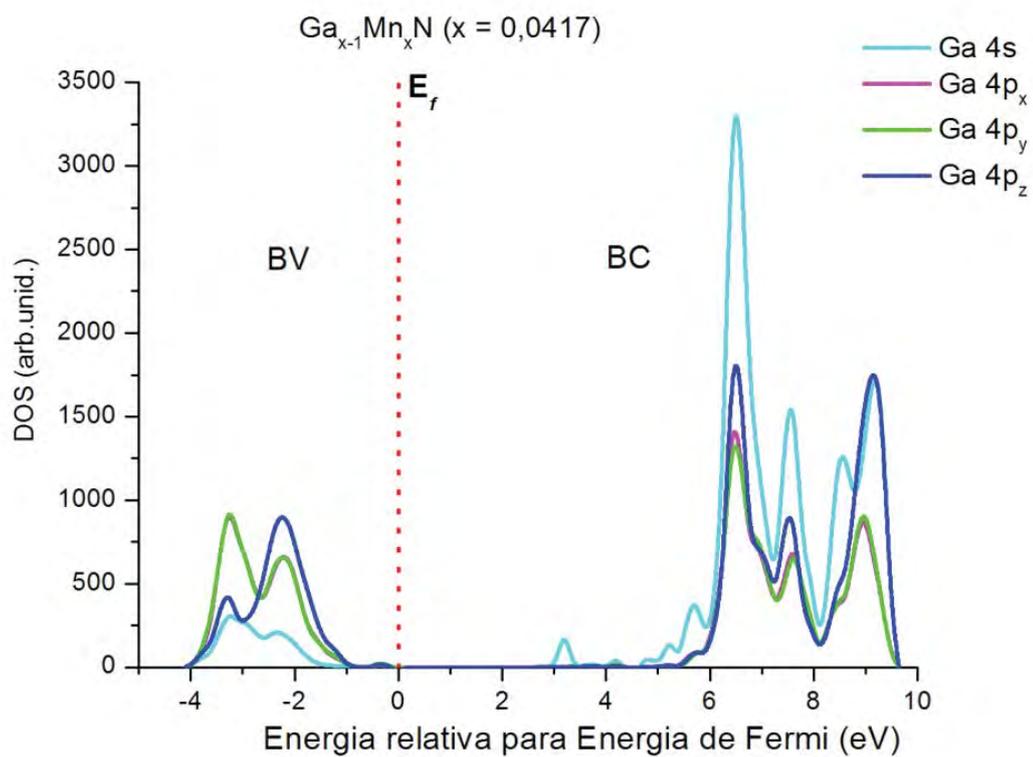


(b)

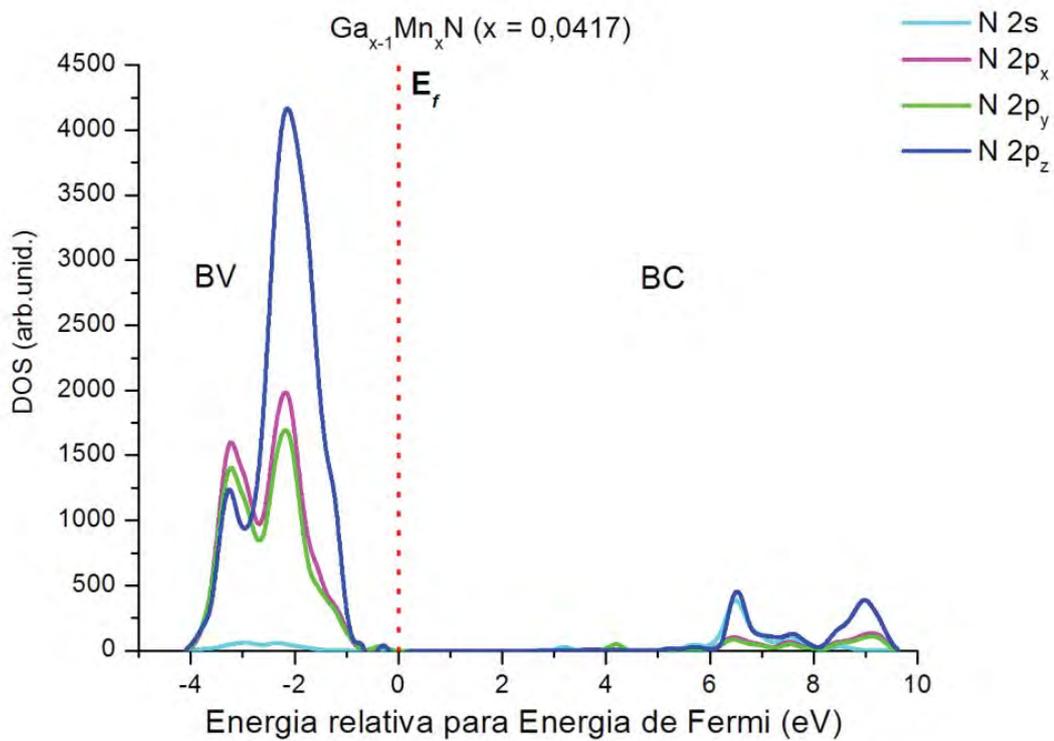


(c)

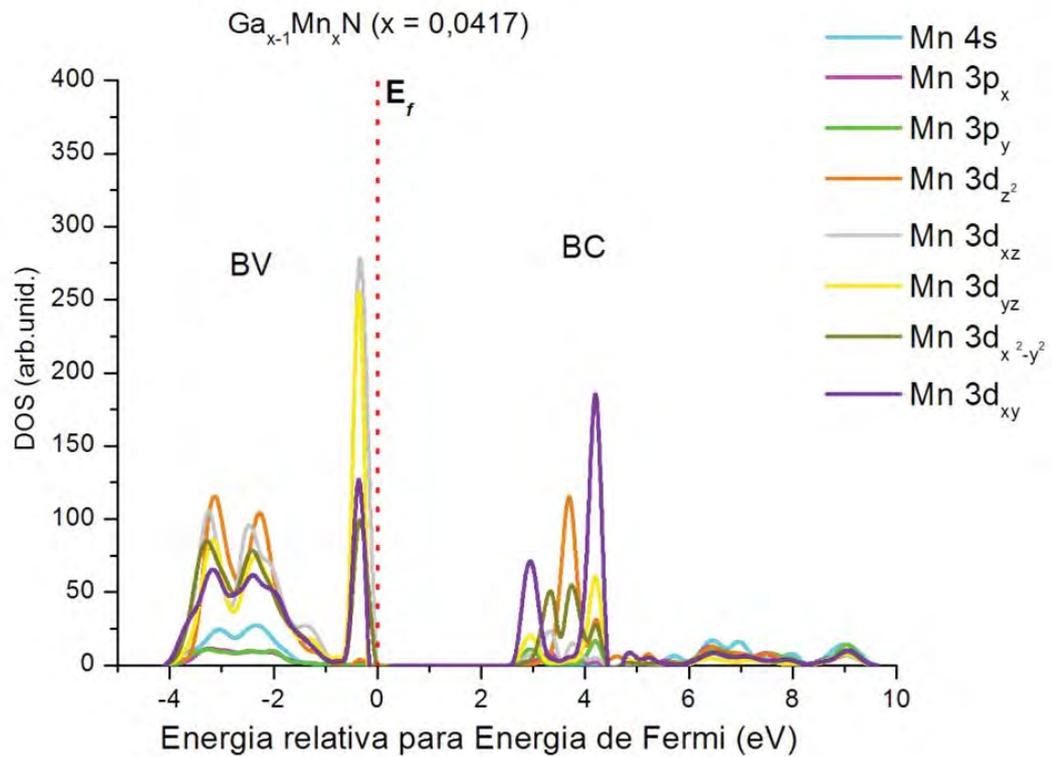
Figura 3.14: DOS parcial para $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ ($x = 0,0208$). (a) orbitais atômicos do Ga, (b) orbitais atômicos do N, (c) orbitais atômicos do Mn. O zero da escala de energia foi ajustado a energia de Fermi e as linhas tracejadas denotam o gap teórico.



(a)

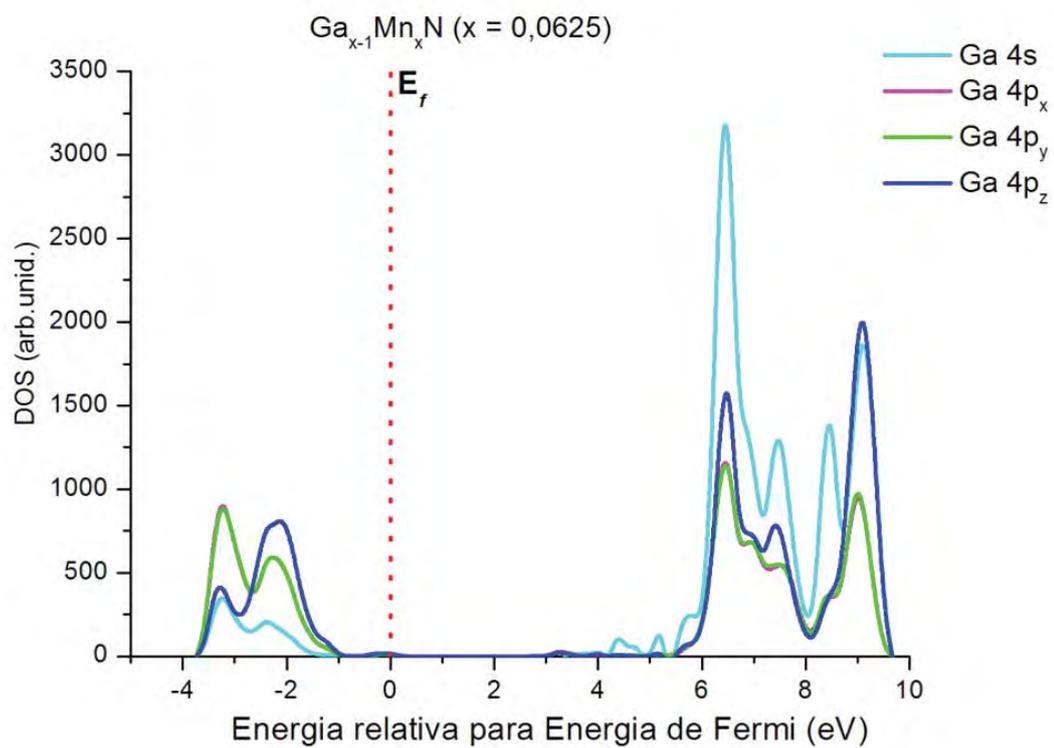


(b)

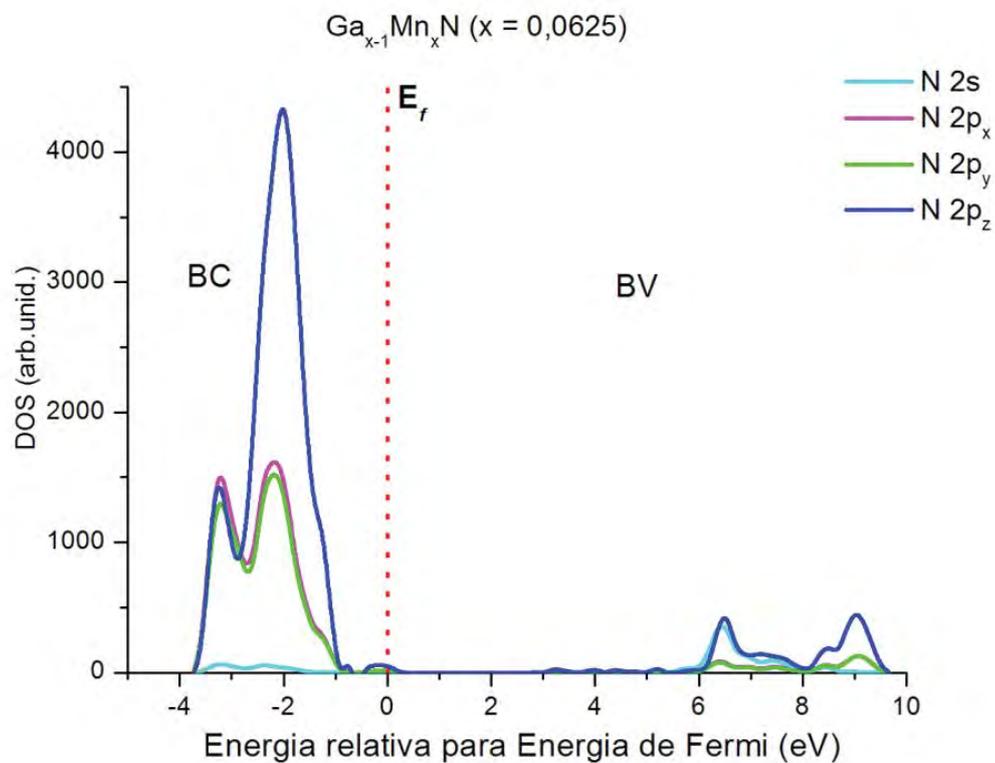


(c)

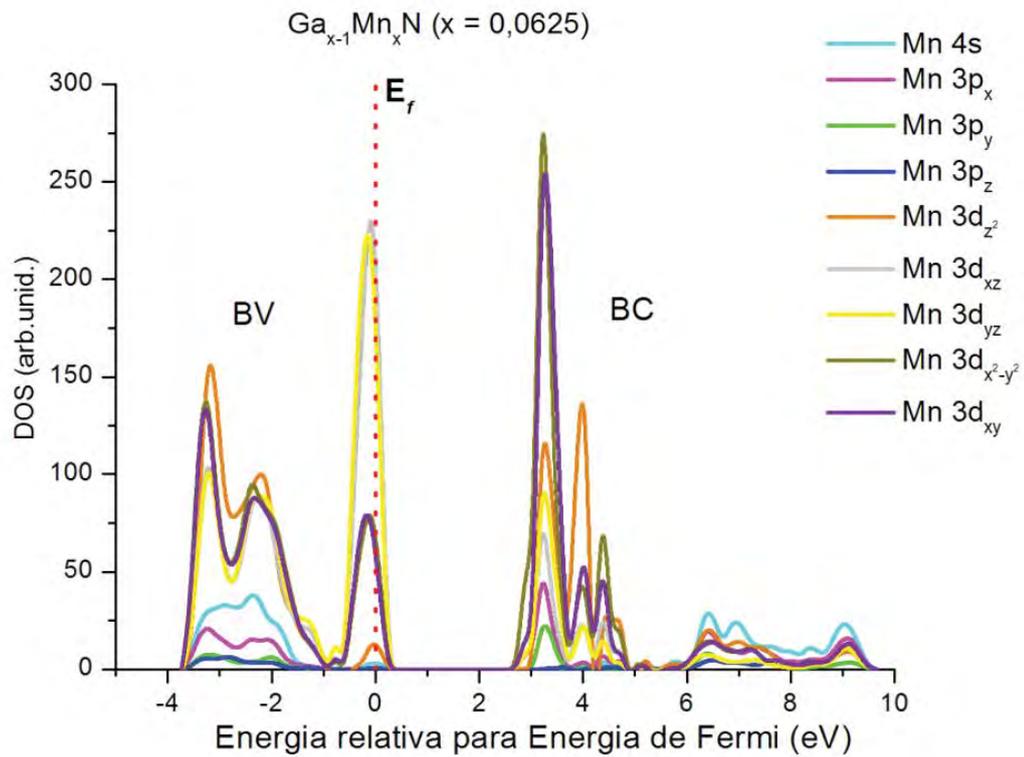
Figura 3.15: DOS parcial para $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ ($x = 0,0417$). (a) orbitais atômicos do Ga, (b) orbitais atômicos do N, (c) orbitais atômicos do Mn. O zero da escala de energia foi ajustado a energia de Fermi e as linhas tracejadas denotam o gap teórico.



(a)

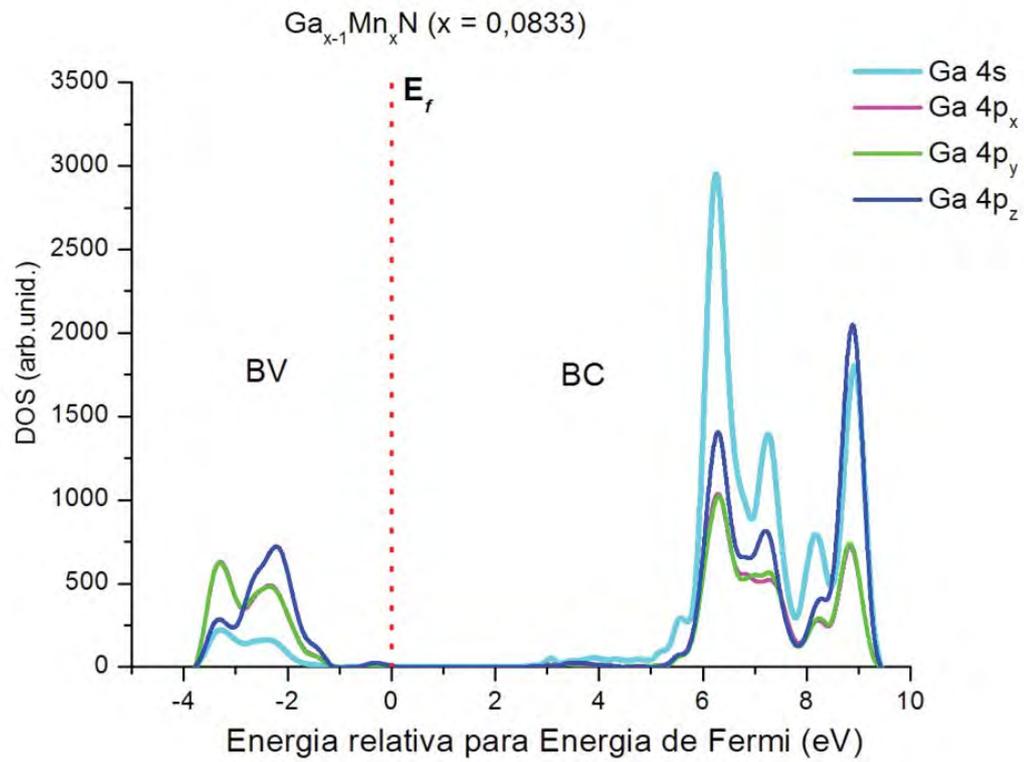


(b)

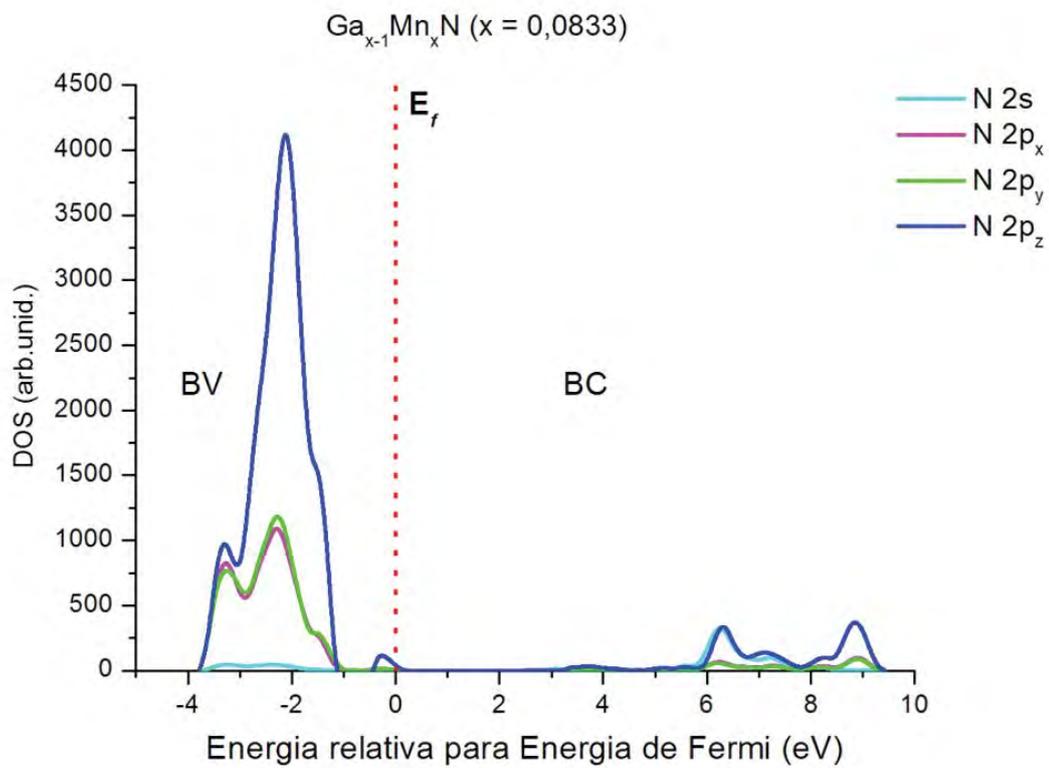


(c)

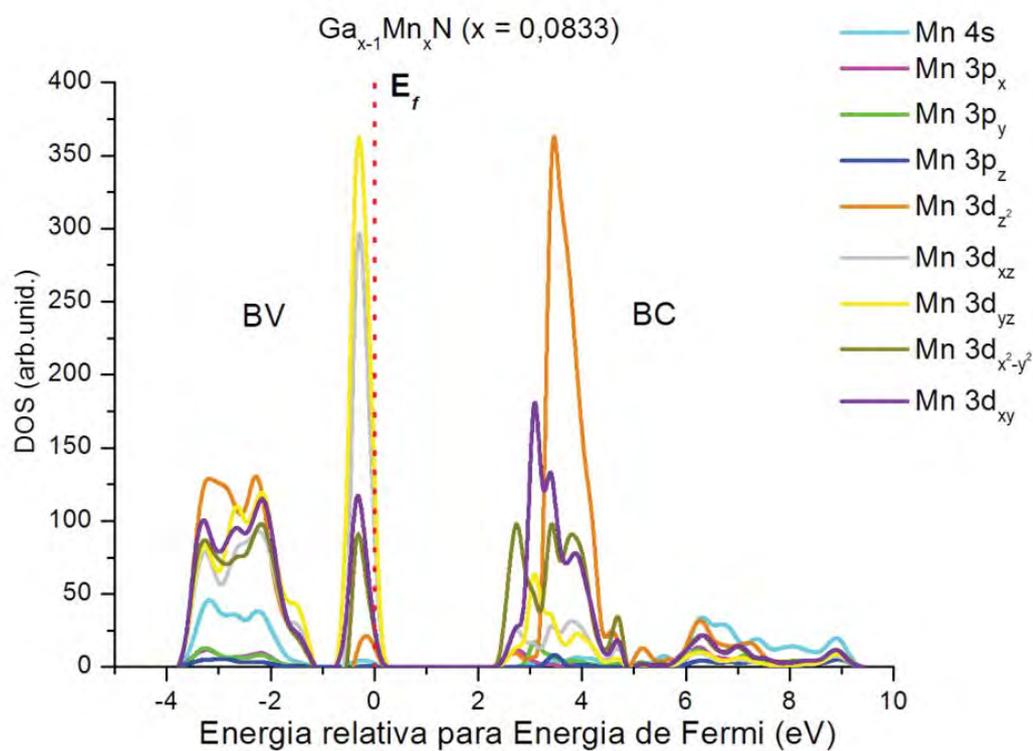
Figura 3.16: DOS parcial para $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ ($x = 0,0625$). (a) orbitais atômicos do Ga, (b) orbitais atômicos do N, (c) orbitais atômicos do Mn. O zero da escala de energia foi ajustado a energia de Fermi e as linhas tracejadas denotam o gap teórico.



(a)

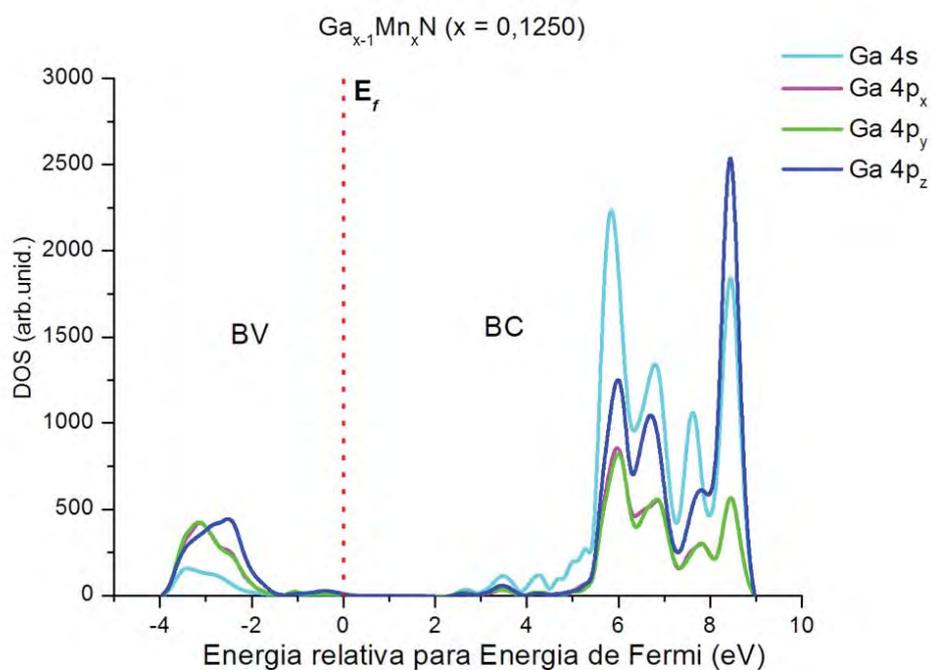


(b)

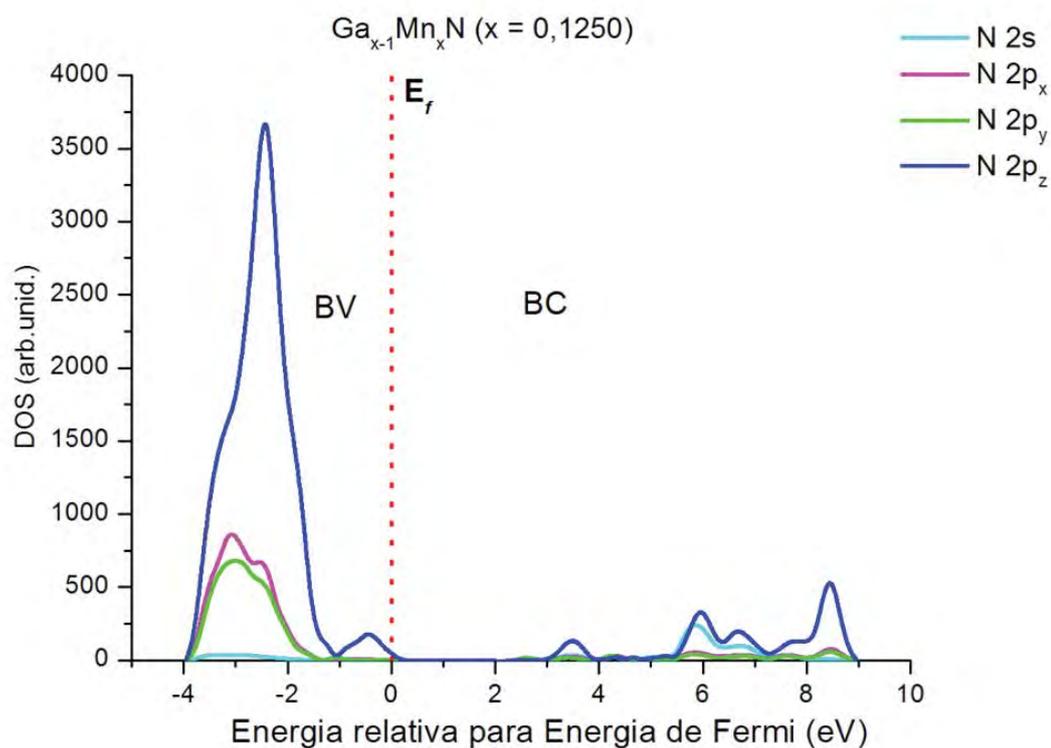


(c)

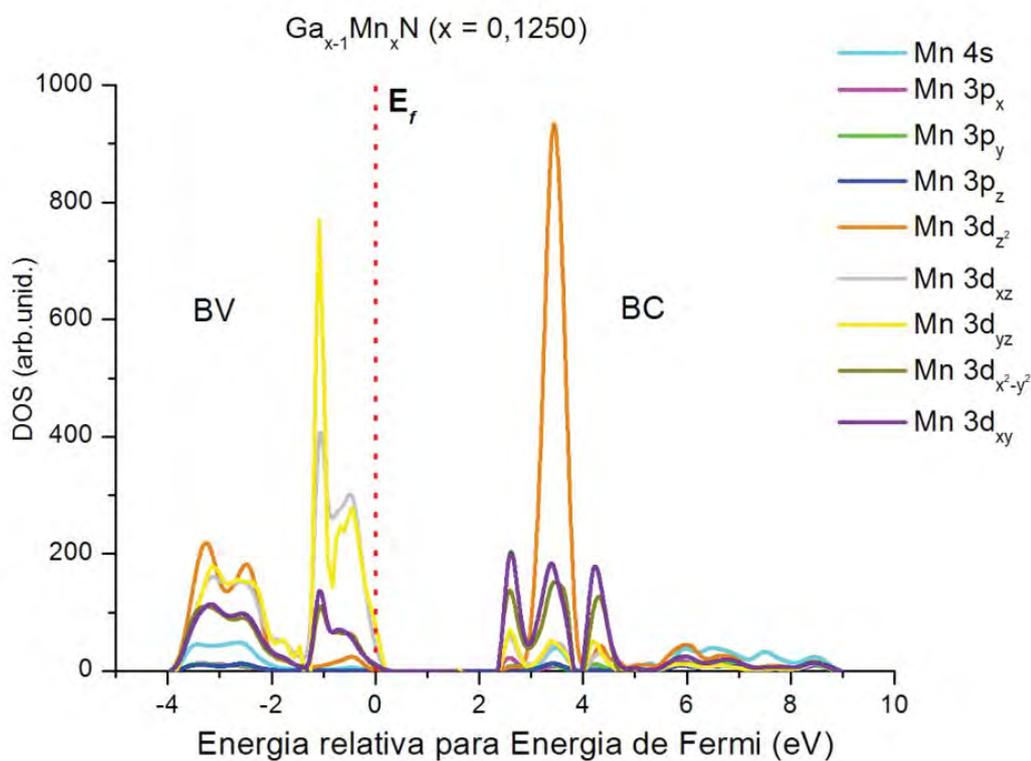
Figura 3.17: DOS parcial para $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ ($x = 0,0833$). (a) orbitais atômicos do Ga, (b) orbitais atômicos do N, (c) orbitais atômicos do Mn. O zero da escala de energia foi ajustado a energia de Fermi e as linhas tracejadas denotam o gap teórico.



(a)

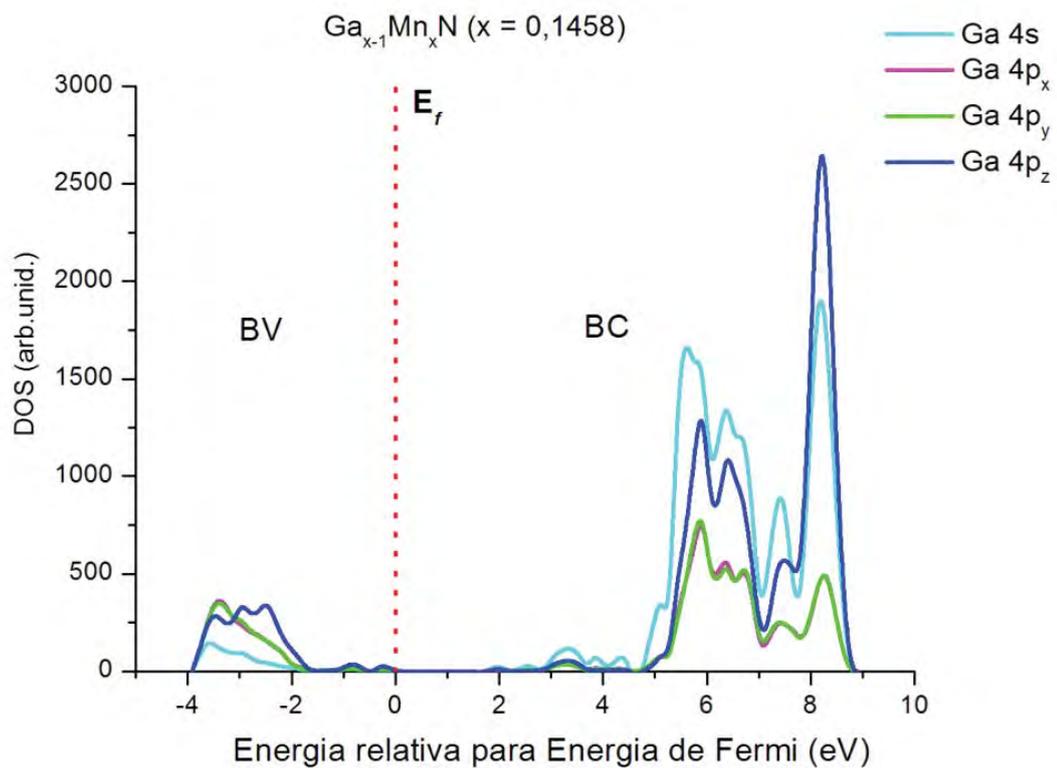


(b)

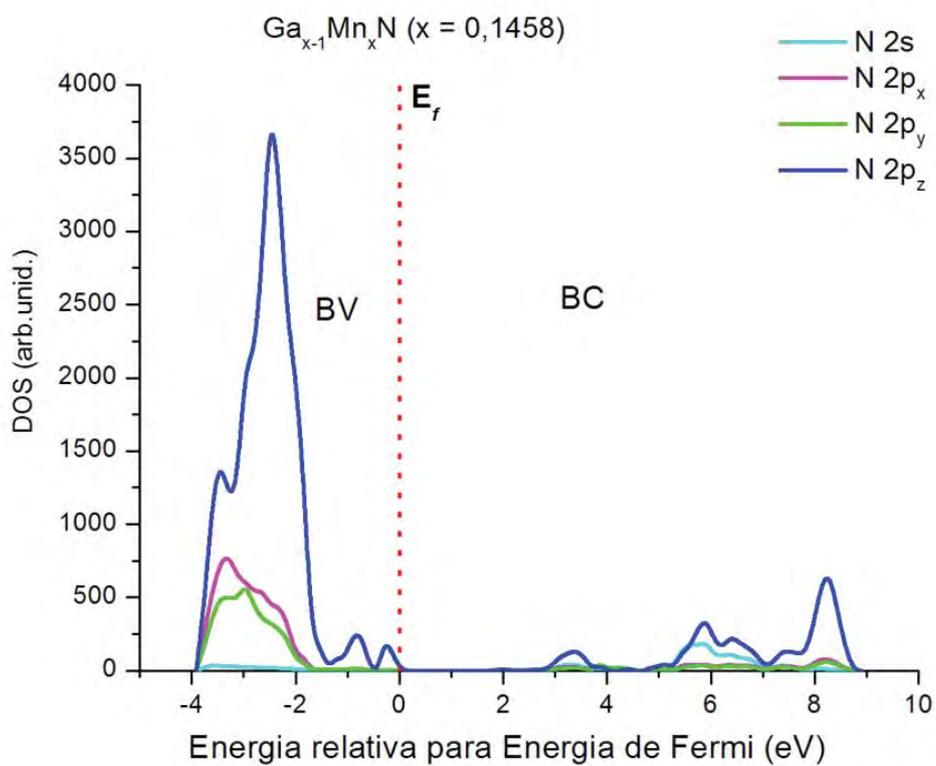


(c)

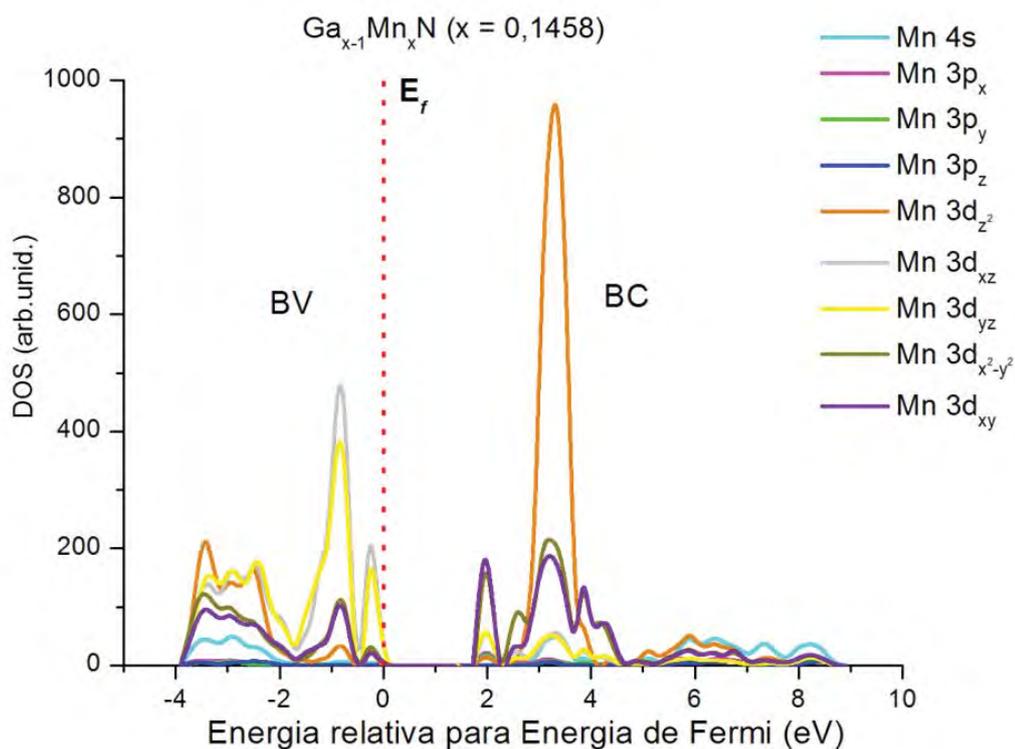
Figura 3.18: DOS parcial para $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ ($x = 0,1250$). (a) orbitais atômicos do Ga, (b) orbitais atômicos do N, (c) orbitais atômicos do Mn. O zero da escala de energia foi ajustado a energia de Fermi e as linhas tracejadas denotam o gap teórico.



(a)

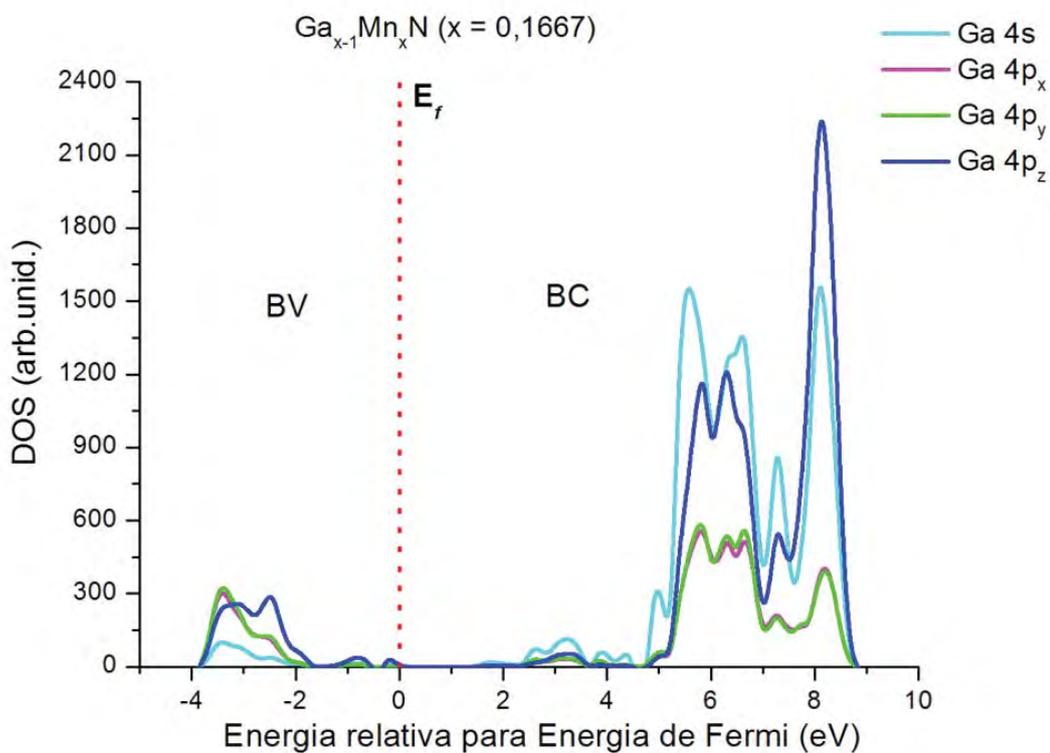


(b)



(c)

Figura 3. 19: DOS parcial para $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ ($x = 0,1458$). (a) orbitais atômicos do Ga, (b) orbitais atômicos do N, (c) orbitais atômicos do Mn. O zero da escala de energia foi ajustado a energia de Fermi e as linhas tracejadas denotam o gap teórico.



(a)

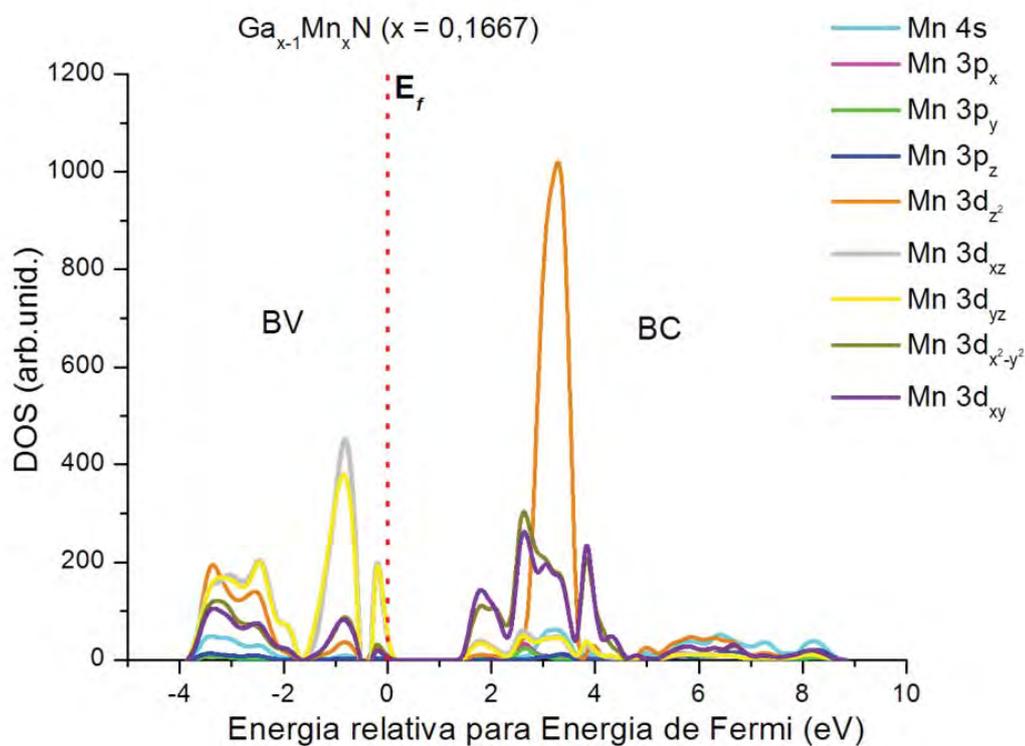
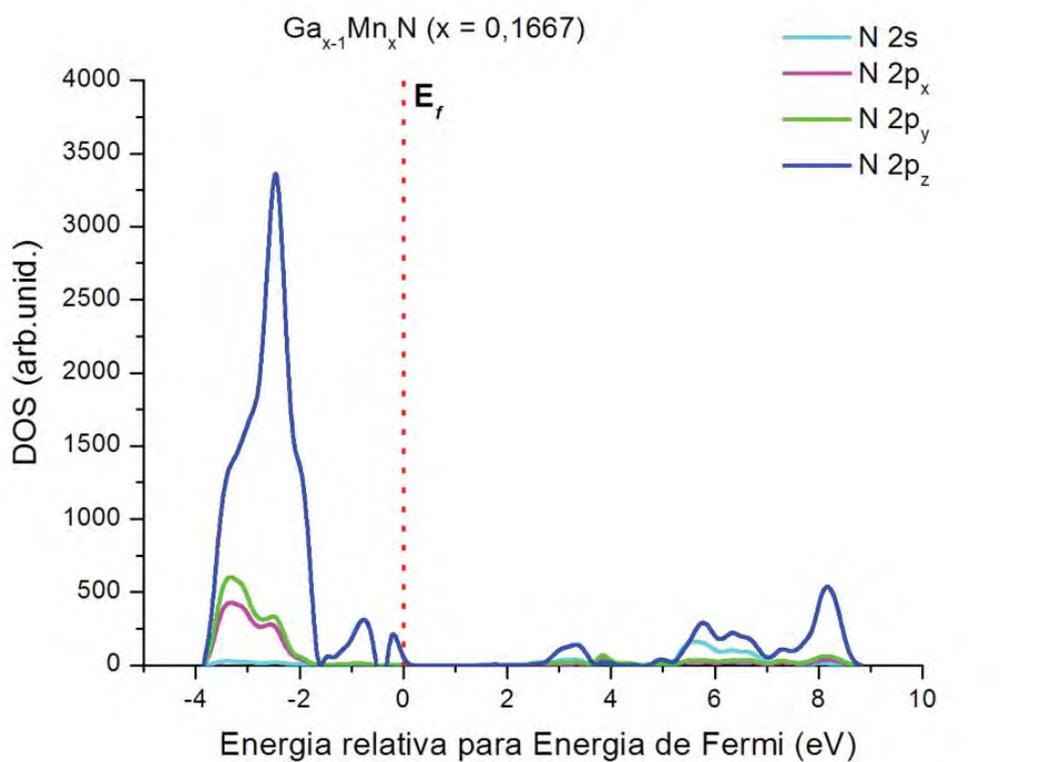
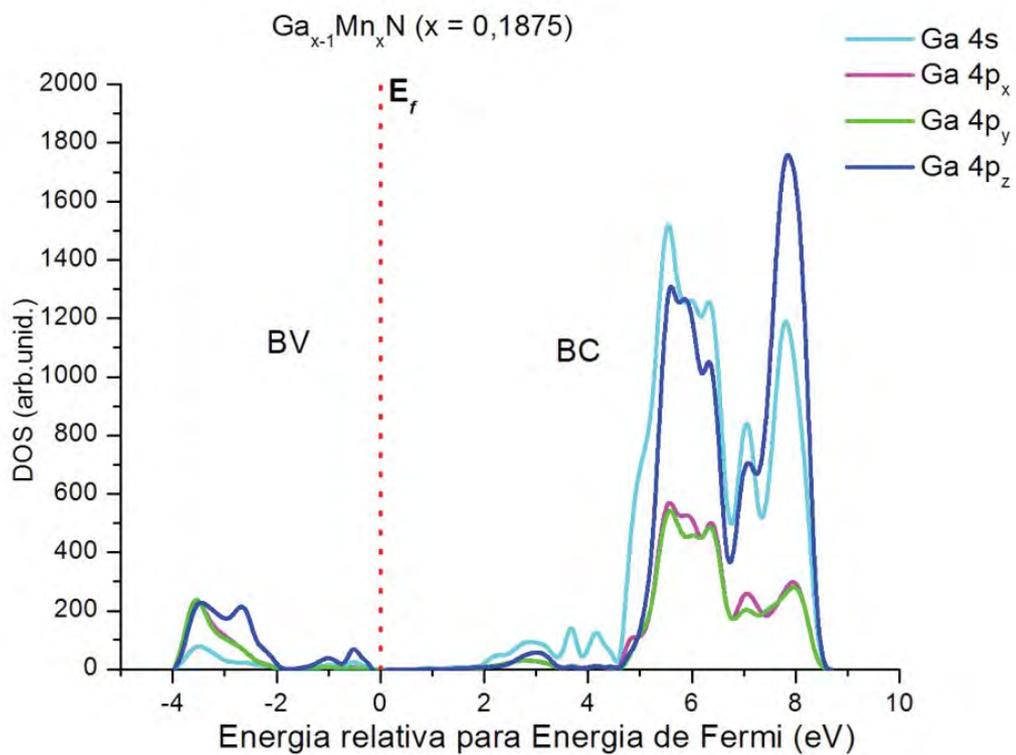
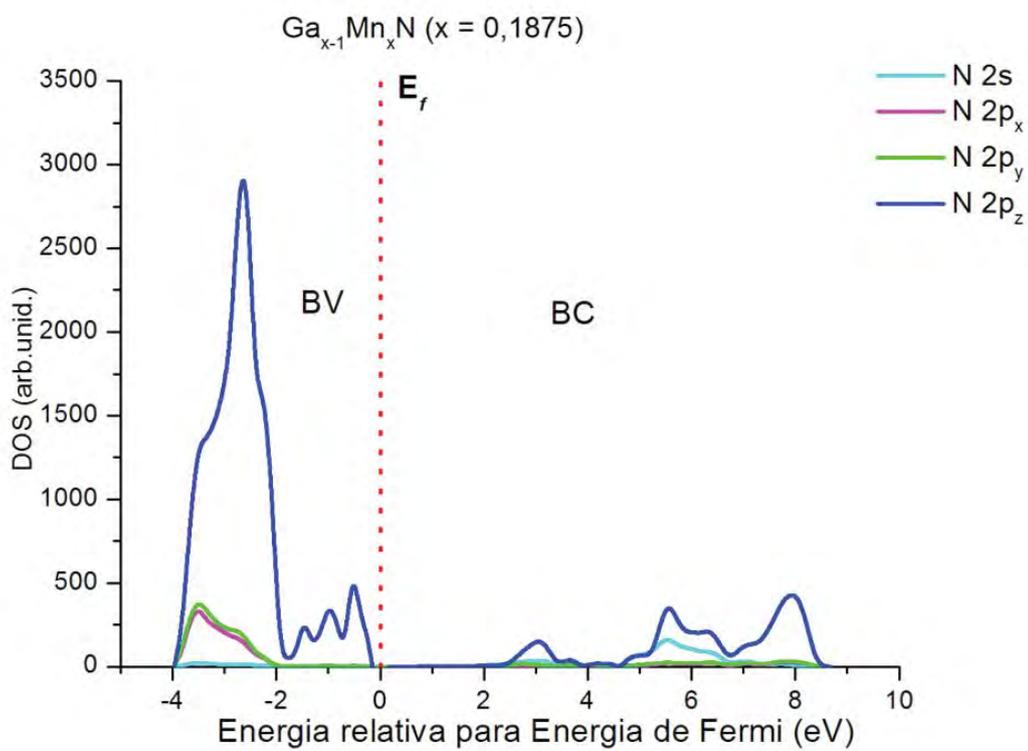


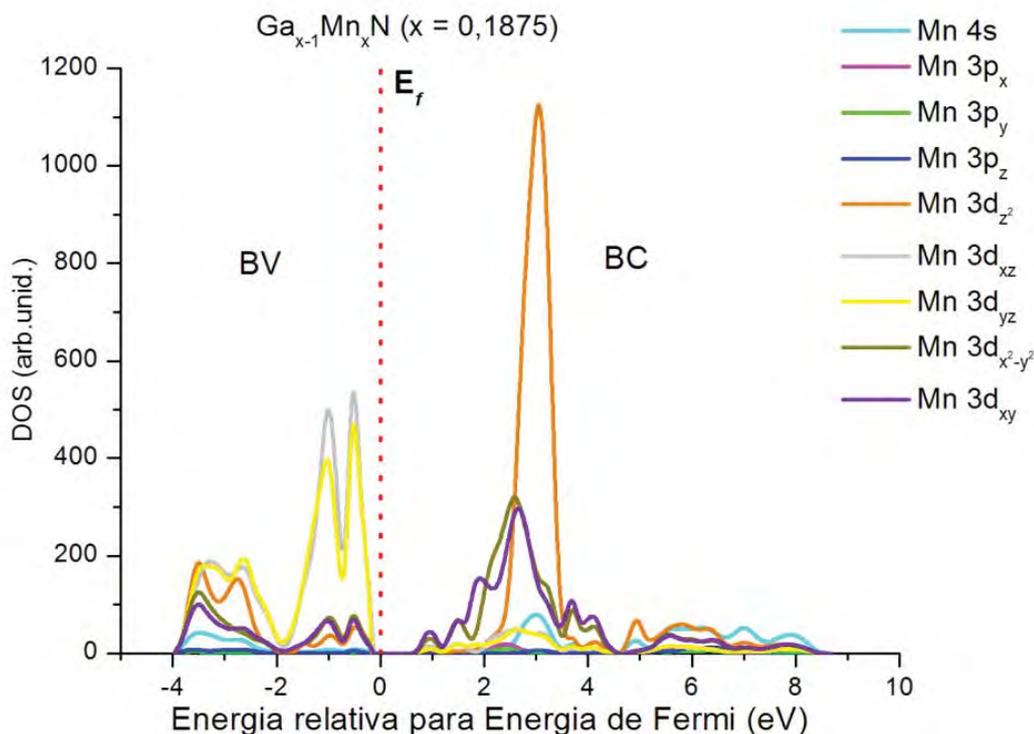
Figura 3.20: DOS parcial para $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ ($x = 0,1667$). (a) orbitais atômicos do Ga, (b) orbitais atômicos do N, (c) orbitais atômicos do Mn. O zero da escala de energia foi ajustado a energia de Fermi e as linhas tracejadas denotam o gap teórico.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.21: DOS parcial para $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ ($x = 0,1875$). (a) orbitais atômicos do Ga, (b) orbitais atômicos do N, (c) orbitais atômicos do Mn. O zero da escala de energia foi ajustado a energia de Fermi e as linhas tracejadas denotam o gap teórico.

O Mn com baixas concentrações apresenta estados 3d localizados dentro do gap, quando aumenta a quantidade de Mn eles são mais numerosos e começam a se dispersar e com concentrações acima de 18%, os estados 3d (e_g) e (t_{2g}) se misturam.

Com os resultados apresentados podemos afirmar que com o aumento da concentração de Mn temos uma deformação preferencialmente na direção **c** na vizinhança dos átomos de Mn que pode estar relacionada à maior contribuição dos orbitais N- $2p_z$, contribuindo para diminuição do gap teórico.

4. Propriedades Eletrônicas e Termodinâmicas da Superfície do GaN e do $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$

Neste capítulo, para obter informações sobre a estrutura superficial e a direção de crescimento além da estrutura eletrônica de nanocolunas do GaN tipo wurtzita, efetuamos simulações teóricas. Supondo que os processos de crescimento do GaN nanoestruturados são controlados por seu comportamento termodinâmico, propusemos um modelo de crescimento para as nanocolunas de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ com diferentes concentrações.

4.1 Introdução

Materiais nanoestruturados, tais como nanopartículas, nanotubos, nanofios (nanorods), nanofitas e nanoanéis, têm atraído atenção ao longo das últimas décadas devido às suas propriedades e por apresentarem um grande potencial de aplicações na construção de dispositivos nanométricos, eletrônicos e optoeletrônicos, sensores de gás, catalisadores e crescimento de filmes finos [114-121]. O estudo com estes materiais apontaram para as possibilidades de se produzir materiais que apresentassem ferromagnetismo em nanoestruturas híbridas. Essa hibridização, que se constitui pela deposição de um metal de transição em um semicondutor, tem levado a uma pesquisa intensa devido à possibilidade de construção de dispositivos spintrônicos, ou seja, materiais quem combinam a carga e o spin dos elétrons.

As previsões teóricas têm mostrado que DMS, tais como GaN dopado com Mn, pode ser ferromagnético (FM) a temperaturas acima da TC ou

a temperatura ambiente [47]. No entanto, a preparação de filmes de GaMnN por meio de técnicas tradicionais, como MBE e MOCVD, não conseguiram resolver o problema da baixa solubilidade de Mn e com a sua segregação, propiciando a formação de fase secundária [60,122].

Uma das indicações recente de que o $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ poderia apresentar ordenação ferromagnética, demonstrou a possibilidade de alcançar altas concentrações de Mn ($x \sim 0,18$), sem formação de fase secundária, para tanto, ele deve ser preparado como uma morfologia de coluna longa usando a técnica de *magnetron sputtering* [123]. Mesmo sendo relativamente baixa a temperatura do substrato comumente usado [124], no processo de crescimento de *magnetron sputtering*, as superfícies composta por diferentes planos cristalinos podem estar em equilíbrio termodinâmico com o sistema (ou pelo menos meta estável) devido à energia intensificada pelo bombardeamento das espécies do plasma, ou seja, a técnica de crescimento sputtering pode, na maioria das vezes, ser termodinamicamente controlado. Assim, a presença de facetas específicas durante o crescimento de materiais cristalinos em condições de equilíbrio é uma manifestação do princípio da minimização da energia de superfície total.

O semicondutor GaN dopado com Mn tem alta estabilidade química e mecânica, e é um dos raros compostos semicondutores que tem a previsão de apresentar ferromagnetismo acima da temperatura ambiente [60], além disso, ele apresenta grande potencial para aplicações em dispositivos eletrônicos, tais como memória aleatória magnética, spin-diodos, transistores e spin-sensores magnéticos, bem como, na computação quântica ou spintrônica [125]. Outra vantagem de dispositivos baseados DMS é a economia de energia

quando comparados com dispositivos tradicionais [126]. O acoplamento FM neste material está atualmente em debate [127-129], sendo que os cálculos realizados por Wangetal [130, 131] mostraram que filmes de GaN dopado com Mn na fase wurtzita hexagonal que crescem ao longo da direção $[10\bar{1}0]$ são FM, mas aquelas que crescem ao longo do $[11\bar{2}0]$ direção são antiferromagnético (AFM), sendo ambas as superfícies apolares. Por outro lado, mais recentemente, os mesmos autores relataram que filmes finos do GaN dopado com Mn, substitucional ao Ga com direção $(10\bar{1}0)$ é AFM, mas se torna FM quando for dopado com carbono (C) [132] devido as suas propriedades anisotrópicas destes sistemas apolares [133].

Por ser no nível microscópico que se manifesta o FM, é de interesse tecnológico a análise e descrição correta da estrutura eletrônica de materiais DMS, sendo que a simulação computacional pode ser fundamental para obter informações sobre uma série de propriedades importantes destes sistemas, bem como a mecânica quântica que se constitui como uma ferramenta confiável para descrever qualquer sistema físico em escala microscópica. Em relação às características estruturais da nanoestrutura enquanto um processo de crescimento termodinamicamente controlado, um passo importante para modelar o GaN é saber a relativa estabilidade estequiométrica das superfícies e os custos energéticos associados à combinação dessas superfícies para formar nanoestruturas.

O uso de métodos modernos da química teórica são amplamente reconhecidos e as ferramentas complementares, não só permitem a interpretação do experimental dos dados, mas também permite prever novos resultados [134]. A energia superficial não é um dado experimental disponível

facilmente, portanto, neste trabalho, apresentamos um estudo teórico sobre as propriedades eletrônicas das superfícies do $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ de estruturas do tipo wurtzita e seu crescimento ao longo direções selecionadas, em um processo termodinamicamente controlado. Primeiro, apresentaremos a estabilidade termodinâmica das superfícies do GaN com diferentes estequiometrias, em particular, uma análise da energia de superfície em várias orientações cristalográficas. Segundo, analisaremos o crescimento de superfícies ao longo das direções selecionadas por meio da equação de construção do tipo Wulff, que se baseia no conceito de que o cristal busca minimizar sua energia superficial, minimizando a área das faces que apresentam maior energia, o que conduz ao seu crescimento na direção das faces de maior energia e apresentando maior área as que apresentam menor energia de superfície [135, 136]. Em terceiro lugar, apresentamos uma simulação computacional das superfícies mais estáveis $(10\bar{1}0)$ e $(11\bar{2}0)$ do $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ com diferentes concentrações de Mn ($x = 0,04; 0,06; 0,08$ e $0,17$) com o objectivo de investigar suas propriedades energéticas e eletrônicas.

4.2 Modelo e método computacional

Para analisar a energia superficial e a estrutura eletrônica de diferentes planos do GaMnN, foram realizados uma sequência de cálculos combinados, com o programa Crystal06 [80], com base na teoria do funcional da densidade como funcional híbrido B3LYP [82, 78]. Para os cálculos foi considerada a geometria repetida periodicamente; conforme descrito no

manual do Programa Crystal06 [80]. Os átomos Ga, Mn e N são descritos pelo conjunto de bases 86-4111d41G, 86-411d41G e 6-21G*, respectivamente, disponíveis em http://www.crystal.unito.it/Basis_Sets/Ptable.html. A diagonalização da matriz de Fock considera os pontos k adequados no espaço recíproco, com parâmetros de contração de Pack-Monkhorst/Gilat $IS = ISP = 6$. Para controlar a exatidão dos cálculos e das integrais de Coulomb de troca e correlação os parâmetros foi fixado a 10^{-8} (ITOL1 para ITOL4) e 10^{-14} (ITOL5), e a da mescla das matrizes de Fock/Kohn-Sham foi 40 por cento (IPMIX =40) [26]. Para analisar a estrutura eletrônica do sistema dopado, os cálculos foram realizados com outro conjunto de parâmetros; $IS = ISP = 2$, e de 10^{-6} (ITOL1 para ITOL4) e 10^{-12} (ITOL5), enquanto o IPMIX se manteve a 40 por cento da mescla [26].

Para analisar o comportamento magnético, foi realizados cálculos com diferentes valores de spin, para estes cálculos, utilizando o conjunto de parâmetros; $IS = ISP = 2$, que foram fixados a 10^{-6} (ITOL1 para ITOL4) e a 10^{-12} (ITOL5), enquanto o IPMIX se manteve a 40 por cento de mescla.

Os modelos de superfície foram selecionados utilizando camadas repetidas periodicamente, com espaçamento finito na direção z- (perpendicular ao plano selecionado), mais periódico nas direções x e y. As estruturas das superfícies foram modelizadas por facetas sem reconstruções (*bulk* truncado), utilizando a geometria de equilíbrio calculada. Em nossos modelos, a parte superior e inferior de cada faceta é equivalente por simetria, a substituição dos átomos de Ga por Mn se fez em ambas as partes de cada modelo de faceta. Temos que ressaltar que, em contraste como procedimento seguido nos códigos que usam ondas planas, nosso modelo de faceta não inclui imagens

acima e abaixo da faceta de referência, portanto nosso sistema é um cristal bidimensional. Para os dois modelos de superfícies mais estáveis, principal objeto de este estudo, os graus internos de liberdade foram otimizados tanto para as camadas internas como as externas de cada faceta. As estruturas de bandas foram obtidas ao longo dos caminhos de alta simetria apropriados da zona de Brillouin.

4.3. Propriedades Estruturais

4.3.1 Bulk

O primeiro passo em nossos cálculos foi otimizar a estrutura hexagonal do GaN na fase wurtzita, grupo espacial $P6_3mc$. Nossos resultados para os parâmetros de rede e a energia do gap entre a última banda de valência e a primeira de condução são: $\mathbf{a} = 3,21291 \text{ \AA}$, $\mathbf{c} = 5,20847 \text{ \AA}$ e $E_{\text{gap}} = 3,573 \text{ eV}$ (direto em Γ), respectivamente e mostram um bom acordo com os dados experimentais: $\mathbf{a} = 3,2032 \text{ \AA}$, $\mathbf{c} = 5,2041 \text{ \AA}$, [88] e $E_{\text{gap}} = 3,42 - 3,44 \text{ eV}$ [9, 92].

4.3.2. Superfícies

A energia superficial, E_{sup} , se define como o excesso de energia por unidade de área de uma determinada faceta cristalina $E_{\text{sup}}(hkl)$, onde (hkl) é um

vetor que representa a orientação da superfície, que se constitui como um parâmetro fundamental utilizado para descrever os cristais. A variação deste parâmetro com a orientação da superfície determina a forma tridimensional de equilíbrio do cristal, sendo que a determinação de energias superficiais é também importante para compreender o fenômeno de crescimento do cristal.

A temperatura 0 K, E_{sup} pode ser obtida da seguinte forma:

$$E_{sup} = \lim_{N \rightarrow \infty} (E_{faceta}^N - N \cdot E_{bulk}^{GaN}) / 2A \quad (4.1)$$

onde E_{faceta}^N é a energia total dos *lab*; E_{bulk}^{GaN} é a energia coesiva por fórmula unitária do *bulk*, N é o número de unidades GaN e A é a área da célula unitária superficial. O fator 2 é devido ao fato de que cada faceta apresenta duas superfícies.

Para os sistemas dopados tais como $Ga_{1-x}Mn_xN$, o cálculo do E_{sup} pode ser efetuado a partir da seguinte equação:

$$E_{sup} = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(E_{faceta}^{N(Ga_{1-x}Mn_xN)} - N \left(E_{bulk}^{GaN} + x(E_{bulk}^{Mn} - E_{bulk}^{Ga}) \right) \right) / 2A \quad (4.2)$$

Onde $E_{faceta}^{N(Ga_{1-x}Mn_xN)}$ é a energia total da faceta; E_{bulk}^{GaN} , E_{bulk}^{GaN} e E_{bulk}^{Ga} são as energias coesivas por célula unitária do GaN-wurtzita, Mn-beta e Ga-alfa, respectivamente.

Consideramos que a convergência em relação ao espaçamento de nossas facetas, é alcançada quando a diferença da energia superficial é menor que $0,01J \cdot m^{-2}$ e $0,01eV$ para a energia do gap. Para as superfícies $(10\bar{1}0)$, $(11\bar{2}0)$, $(\bar{1}101)$ e $(1\bar{1}01)$, a convergência se alcança quando N é acerca de 10 camadas. Nosso modelo estequiométrico para a superfície (0001) tem terminações de facetas distintas em cada lateral, uma termina em uma camada atômica de átomos de N e a outra está constituída por átomos de Ga. Devido a

alta instabilidade desta superfície (0001), não temos sido capazes de construir um modelo cujo espaçamento seja maior de 5,8 Å, para $N = 6$, sendo que para valores de N maiores, só há convergência nas superfícies com defeitos.

A formação de faces macroscópicas B com orientação $(h_2k_2l_2)$, e energia (por unidade de área) E_{sup}^B , sobre uma superfície A de orientação $(h_1k_1l_1)$, e energia E_{sup}^A depende do sinal da energia de formação, ΔE :

$$\Delta E = E_{sup}^A(h_1k_1l_1) \cos \theta - E_{sup}^B(h_2k_2l_2) \quad (4.3)$$

onde, θ é o ângulo entre os planos, e o fator $\cos \theta$ leva em conta a mudança da área da superfície que as facetas se formaram. A contribuição das arestas e vértices é desprezível. Se $\Delta E < 0$ na eq. (3), o crescimento de facetas B sobre A é estável, sendo positiva $\Delta E > 0$ sua formação é instável [137].

As superfícies estudadas têm diferentes números de átomos em cada camada e a distância entre elas não é a mesma, porque foram utilizados diferentes espaçamentos na direção z -. Depois de realizar os correspondentes testes de convergência respeito da espessura, obtivemos os valores de E_{sup} tabulados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Valores calculados para modelos de superfícies de GaN com baixo índice. Energia de superfície E_{surf} ($J m^{-2}$), Energia do *gap* E_{gap} (eV), número de camadas N , largura x -, y - e z - (Å), posições de relaxação das superfícies para Ga e N, Δx , Δy e Δz (Å).

Superfície	E_{surf}	E_g	N	Z_a	Δx_{Ga}	Δy_{Ga}	Δz_{Ga}	Δx_N	Δy_N	Δz_N
(10 $\bar{1}$ 0)	2,510	-	12	14,840						
	1,905	3,431		14,820	0	-0,268	-0,163	0	+0,068	-0,010
(11 $\bar{2}$ 0)	2,529	-	12	17,671						
	1,951	3,648		17,674	+0,127	-0,186	-0,225	-0,023	+0,009	+0,001
					+0,127	+0,184	-0,225	-0,023	-0,009	+0,001
($\bar{1}$ 101)	4,184	0	24	14,316						
(1 $\bar{1}$ 01)	4,190	0	24	14,316						
(0001)	4,258	0	6	5,842						

relaxada

Os resultados indicam que a superfície $(10\bar{1}0)$ é a mais estável, o que está de acordo com os resultados experimentais que apontam para o fato de que esta superfície seja predominante nas amostras policristalinas de GaN [92], enquanto que os planos $(\bar{1}101)$ e $(1\bar{1}01)$ e em particular a superfície polar (0001) , tem energias superficiais relativamente altas, o que leva a ordenação do arranjo cristalino nas direções de crescimento em processos governados termodinamicamente. Por outra parte, as superfícies $(10\bar{1}0)$ e $(11\bar{2}0)$, apresentam energias menores e são mais estáveis, aparecendo preferencialmente como camadas laterais das possíveis nanoestruturas, sendo que suas posições atômicas foram relaxadas. As posições otimizadas de todos os átomos destas duas superfícies, nas direções x-, y- e z-, são mostradas na Tabela 4.1, sendo que os valores Δx , Δy e Δz é a diferença entre as posições relaxadas em relação ao bulk. Os deslocamentos positivos na direção z-, Δz , denotam relaxações feitas fora (vazio) e os negativos feitas dentro (bulk). Nosso modelo para a superfície de GaN $(10\bar{1}0)$ tem somente um átomo de Ga e um de N em cada célula unitária de cada camada do faceta, enquanto que o do GaN $(11\bar{2}0)$ apresenta dois átomos de Ga e um de N em cada camada do faceta, com deslocamentos não equivalentes ao longo da direção y-, como mostrado na Tabela 4.1.

A Figura 4.1 mostra os modelos de faceta utilizados em nossos cálculos para as superfícies $(10\bar{1}0)$ e $(11\bar{2}0)$, e que apresentam 12 camadas atômicas.

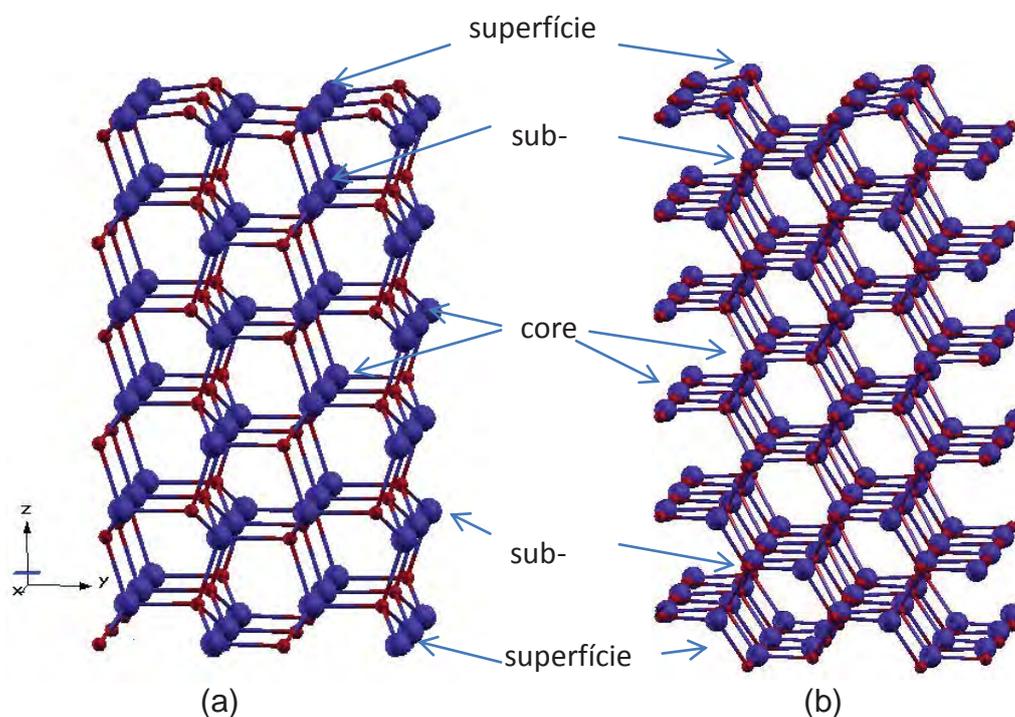


Figura 4.1: Modelos de superfícies de facetas com doze camadas de GaN. (a) $(10\bar{1}0)$ e (b) $(11\bar{2}0)$. As bolas azuis e vermelhas representam os átomos de Ga e N, respectivamente.

Baseando-nos nas energias superficiais de todas as facetas, utilizamos a construção de Wulff para determinar a morfologia de equilíbrio de um material. Na construção de Wulff [135, 136], a minimização da energia é o ponto central para otimizar a composição da superfície cristalina. A formação das faces $(11\bar{2}0)$ e $(10\bar{1}0)$ sobre uma superfície, e *vice-versa*, está permitida já que ΔE (de acordo com a equação 4.3) é negativa, sendo o ângulo θ nos dois planos valem 150° . A formação do plano (0001) , perpendicular às superfícies anteriores, também é possível devido a sua maior energia o que faz com que as nanocolunas podem crescer ao longo da direção $[0001]$. A forma de equilíbrio pode derivar-se diretamente da construção de Wulff em que a distância de cada face ao centro do cristal é proporcional a sua energia superficial, o que se espera que as faces de maior superfície sejam aquelas com menor energia superficial. Na Figura 4.2 mostramos o modelo de nanocolunas de GaN proposto.

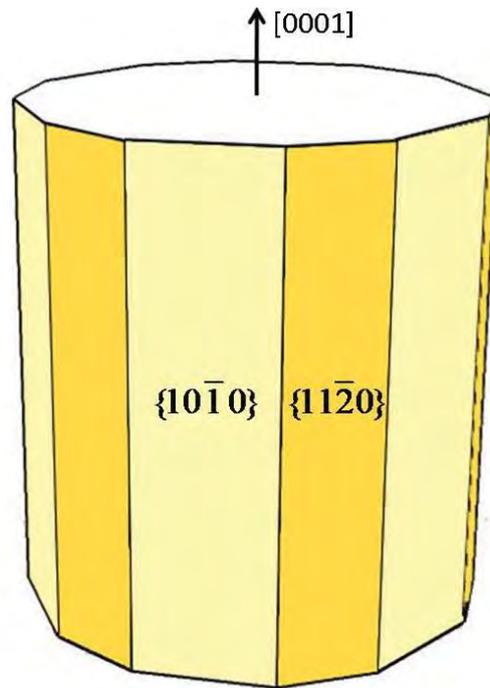


Figura 4.2: Modelo proposto para a forma de equilíbrio das nanocolunas de GaN.

A forma de equilíbrio da superfície lateral está baseada nos dados de energias superficiais da Tabela 4.1 e no teorema de Wulff ($\frac{\gamma_i}{r_i} = \text{constante}$) [136]. Conseqüentemente, a base do prisma é um dodecágono irregular, em que as distâncias desde o centro até as faces $\{10\bar{1}0\}$ são menores que as das faces $\{11\bar{2}0\}$, e a proporcionalidade das energias calculadas é: $\frac{r_{\{11\bar{2}0\}}}{r_{\{10\bar{1}0\}}} = \frac{1,951}{1,905} = 1,024$. Não realizamos cálculos relativos às superfícies que cortam o eixo c (eixo central do prisma), pois a parte de cima e de baixo do prisma são representadas como superfícies planas. De forma similar quando usamos as energias da Tabela 4.2 na construção de Wulff para o caso de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ com $x \sim 0,17$, o corte transversal da forma de equilíbrio para a nanocoluna é previsto que seja um hexágono regular (Figura 4.3), as energias das faces $\{10\bar{1}0\}$ é agora muito menor e está próxima da superfície $\{11\bar{2}0\}$.

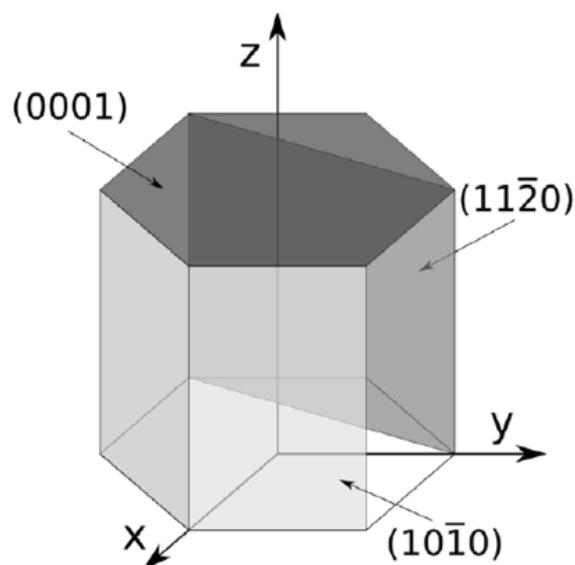


Figura 4.3: Representação do modelo proposto para a forma de equilíbrio das nanocolunas de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ ($x = 0,1667$).

Tabela 4.2: Energia de Superfície (J m^{-2}) para as superfícies $(10\bar{1}0)$ e $(11\bar{2}0)$ do $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ ($x = 0,04 - 0,17$).

Superfície	$x \sim 0,04$	$x \sim 0,06$	$x \sim 0,08$	$x \sim 0,17$
$(10\bar{1}0)$	2,451*	2,384*	0,536	0,679
subsuperfície			2,038*	
core			2,100*	
nº camadas	12	16	12	12
supercélula	2x2x1	1x1x2	1x1x2	1x1x1
$(11\bar{2}0)$	1,467	1,376	1,291	1,389
subsuperfície			1,594	
core			2,384	
nº camadas	12	16	12	12
Supercélula	1x1x2	1x1x1	1x1x1	1x1x1

* não relaxada

Além dos aspectos termodinâmicos, a cinética de crescimento pode influenciar na direção do cristal, e pode diferir significativamente de sua forma de equilíbrio [136]. Vários trabalhos experimentais [61, 138, 139], incluindo alguns que utilizaram a Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM - *High Resolution Transmission Electron Microscopy*) [124], demonstram que o crescimento dos nanocristais de GaN apresenta secções transversais são consistentes com os resultados teóricos deste

trabalho. Este crescimento preferencial $[0002] = [0001]$ tem sido reportados da mesma forma para filmes nanocristalinos de GaN crescidos por *sputtering* reativo sobre vários substratos.

Por trabalhar com modelos simétricos, simulamos os sistemas $(10\bar{1}0)$ e $(11\bar{2}0)$ do $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ ($x \sim 0,04, 0,06, 0,08$ e $0,17$), substituindo os átomos de Ga por Mn em cada camada da faceta, sendo que as várias concentrações de Mn foram obtidas combinando as supercélulas e o número de Ga substituídos por átomos de Mn, sendo dois Mn (um para cada camada da faceta) para os modelos com $x \sim 0,04, 0,06$ e $0,08$ e quatro (dois Mn para cada camada da faceta) para o modelo com $x \sim 0,17$. Todos os modelos têm 12 camadas, exceto para $x = 0,06$, em que ambos os sistemas $(10\bar{1}0)$ e $(11\bar{2}0)$ tem 16 camadas atômicas. A Tabela 4.2 apresenta as energias superficiais, com alguns detalhes estruturais dos modelos utilizados. A dopagem com o Mn faz diminuir a energia superficial em ambas faces $(10\bar{1}0)$ e $(11\bar{2}0)$. O mínimo de energia superficial para $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ ($0,04 \leq x \leq 0,17$) para $x = 0,0833$ tanto para o modelo $(10\bar{1}0)$ como para $(11\bar{2}0)$. Para $x \sim 0,04$ e $0,06$ o sistema $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}(10\bar{1}0)$ é instável. Também temos explorado a substituição de Ga por Mn na sub-superfície e nas camadas internas (core) para $x = 0,0833$, estas substituições são menos estáveis tanto para o sistema $(10\bar{1}0)$ como para o $(11\bar{2}0)$. Por exemplo, a energia das configurações $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}(11\bar{2}0)$ em que os dois átomos de Mn ocupam a camada sub-superficial e do core, respectivamente, apresentam energias $0,303$ e $1,093 \text{ Jm}^{-2}$ maiores que o estado fundamental (superficial), respectivamente. É importante ressaltar que, no caso do sistema $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}(10\bar{1}0)$, não temos sido capazes de obter uma completa relaxação para $x = 0,413, 0,0625$ e para $0,0833$ quando os átomos de

Mn se localizam na sub-superfície e nas camadas interiores (core). Os valores reportados na Tabela 4.2, nestes casos, correspondem às geometrias não relaxadas correspondentes ao bulk truncado.

Outra forma possível de calcular a energia superficial para os sistemas dopados pode ser feita a partir da seguinte equação:

$$E_{sup} = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(E_{faceta}^{N(Ga_{1-x}Mn_xN)} - N(E_{bulk}^{Ga_{1-x}Mn_xN}) \right) / 2A \quad (4.2b)$$

onde como previamente $E_{faceta}^{N(Ga_{1-x}Mn_xN)}$ é a energia total do faceta; $E_{bulk}^{Ga_{1-x}Mn_xN}$ sendo a energia coesiva por fórmula unitária do *bulk* $Ga_{1-x}Mn_xN$ ($x \sim 0.04 - 0.17$) obtida a partir de cálculos com modelos de supercélula.

As energias coesivas para o *bulk* $Ga_{1-x}Mn_xN$ que utilizamos na equação 4.2b foram obtidas usando a supercélula de estequiometria $Ga_{48}N_{48}$ e substituindo dois Ga (4,167%) três Ga (6,25%), quatro Ga (8,33%) e oito Ga (16,67%) por 2, 3, 4 e 8 Mn respectivamente.

Os valores da E_{sup} obtidos com essa nova forma da equação 4.2b se apresentam na Tabela 4.3

Tabela 4.3: Energia de Superfície ($J m^{-2}$), calculada a partir da equação 4.2b, para as superfícies $(10\bar{1}0)$ e $(11\bar{2}0)$ do $Ga_{1-x}Mn_xN$ ($x = 0,04 - 0,17$).

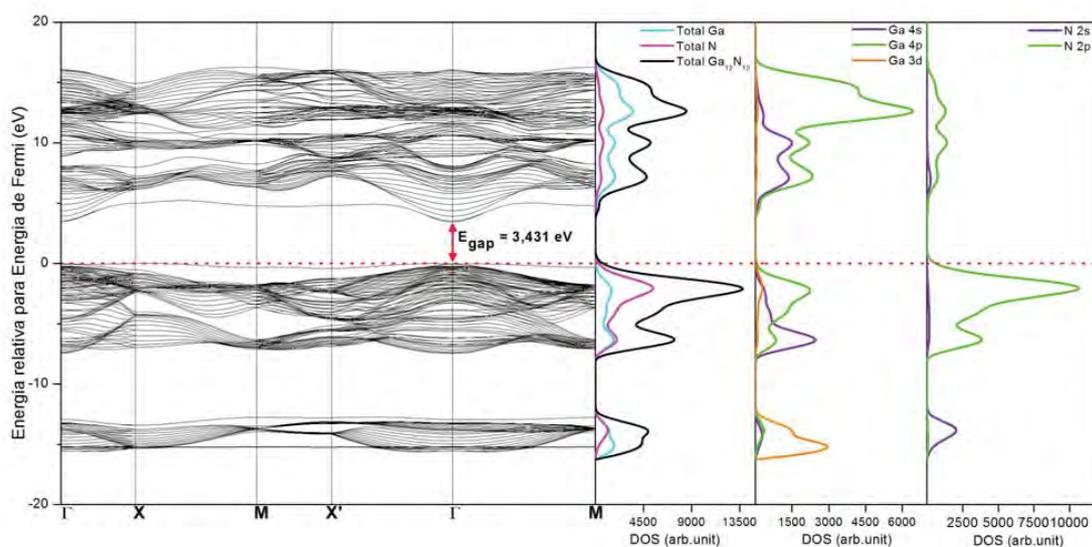
Superfície	$x \sim 0,04$	$x \sim 0,06$	$x \sim 0,08$	$x \sim 0,17$
$(10\bar{1}0)$	-	-	0,579	0,602
subsuperfície			-	
core			-	
nº camadas	12	16	12	12
supercélula	2x2x1	1x1x2	1x1x2	1x1x1
$(11\bar{2}0)$	1,593	1,898	0,874	1,229
subsuperfície			1,499	
core			1,697	
nº camadas	12	16	12	12
Supercélula	1x1x2	1x1x1	1x1x1	1x1x1

Como podemos observar os valores absolutos da E_{sup} são diferentes, mas mostram o mesmo comportamento obtido nos resultados com a

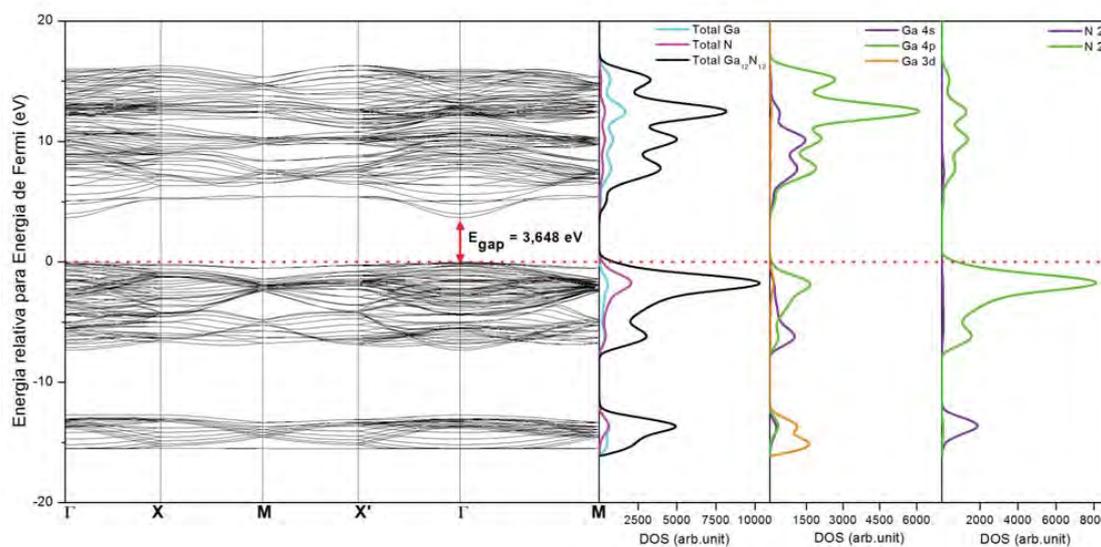
definição prévia da equação 4.2, não modificando nenhuma das conclusões precedentes.

4.3.3. Estrutura Eletrônica das Superfícies

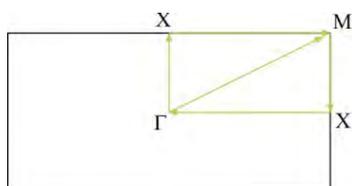
Os valores da energia do gap de todas as superfícies estudadas do GaN puro se reportam a Tabela 4.1, sendo que na Figura 4.4 apresentamos a estrutura de bandas e a densidade de estados (DOS) total e parcial projetada para as superfícies $(10\bar{1}0)$ e $(11\bar{2}0)$ puras, respectivamente.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.4: Estrutura de bandas acoplada a DOS total projetado sobre os orbitais atômicos do GaN puro para as superfícies (a) $(10\bar{1}0)$ e $(11\bar{2}0)$ e (c) zona de Brillouin primitiva. O zero da escala de energia foi ajustado a energia de Fermi e as linhas tracejadas denotam a posição da energia de Fermi

Nas estruturas de bandas apresentadas tanto para o sistema $(10\bar{1}0)$ e $(11\bar{2}0)$ temos um gap direto no ponto Γ , com valores de 3,431 e 3,648 eV respectivamente. Estes valores são menores (-0,142 eV) para o sistema $(10\bar{1}0)$ e ligeiramente maiores (+0,075) para o sistema $(11\bar{2}0)$ que do gap obtido para o bulk GaN puro (3,573 eV). Em ambos os sistemas puros $(10\bar{1}0)$ e $(11\bar{2}0)$, as BV superiores correspondem principalmente aos orbitais 2p dos átomos de N e tem uma contribuição dos estados 4s e 4p do Ga. As BV mais profundas estão constituídas principalmente pelos orbitais 2s dos átomos de N e os estados 3d do Ga. As BC de menor energia estão constituídas principalmente pelos orbitais 4s e 4p do Ga com uma contribuição dos orbitais 2p do N.

A Figura 4.5 representa os resultados para a DOS projetados em termos dos orbitais atômicos para as superfícies $(10\bar{1}0)$ e $(11\bar{2}0)$ do GaN puro. Ao analisar os modelos, observamos que para a superfície $(10\bar{1}0)$ a BV possui contribuição dos orbitais atômicos Ga-4s e N-2p, em especial do orbital $2p_x$ e na BC dos orbitais atômicos do Gálio $4p_y$, e para a superfície $(11\bar{2}0)$ temos a contribuição dos orbitais N-2p, em especial do $2p_x$ na BV e Ga-4p, em especial $4p_x$ na BC.

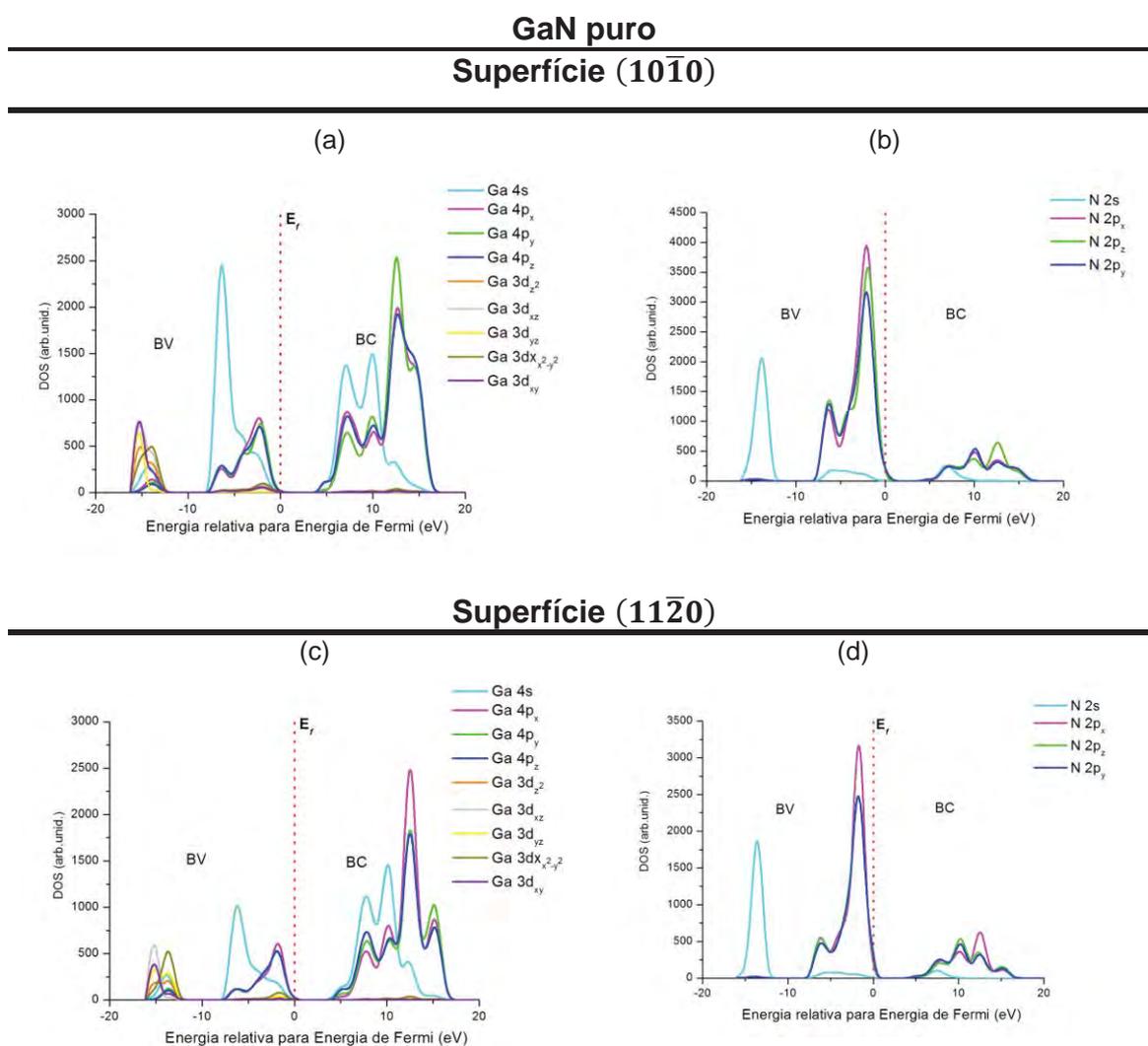


Figura 4.5: DOS projetado para GaN puro. (a) e (c) orbitais atômicos do Ga das superfícies $(10\bar{1}0)$ e $(11\bar{2}0)$, respectivamente e (b) e (d) orbitais atômicos do N das superfícies $(10\bar{1}0)$ e $(11\bar{2}0)$, respectivamente. O zero da escala de energia foi ajustado a energia de Fermi e as linhas tracejadas denotam o gap teórico.

Para os sistemas dopados com Mn, $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ ($10\bar{1}0$) e ($11\bar{2}0$), apresentamos as estruturas de bandas e a DOS na Figura 4.6 e podemos observar que a presença de Mn introduz novas bandas dentro do gap, que são confirmadas com a DOS e a contribuição é primordialmente região da BV e de BC superior, sendo desprezíveis na BV profunda. Uma análise das contribuições dos orbitais destas bandas intermediárias indica que são principalmente devidas aos orbitais 3d dos átomos de Mn.

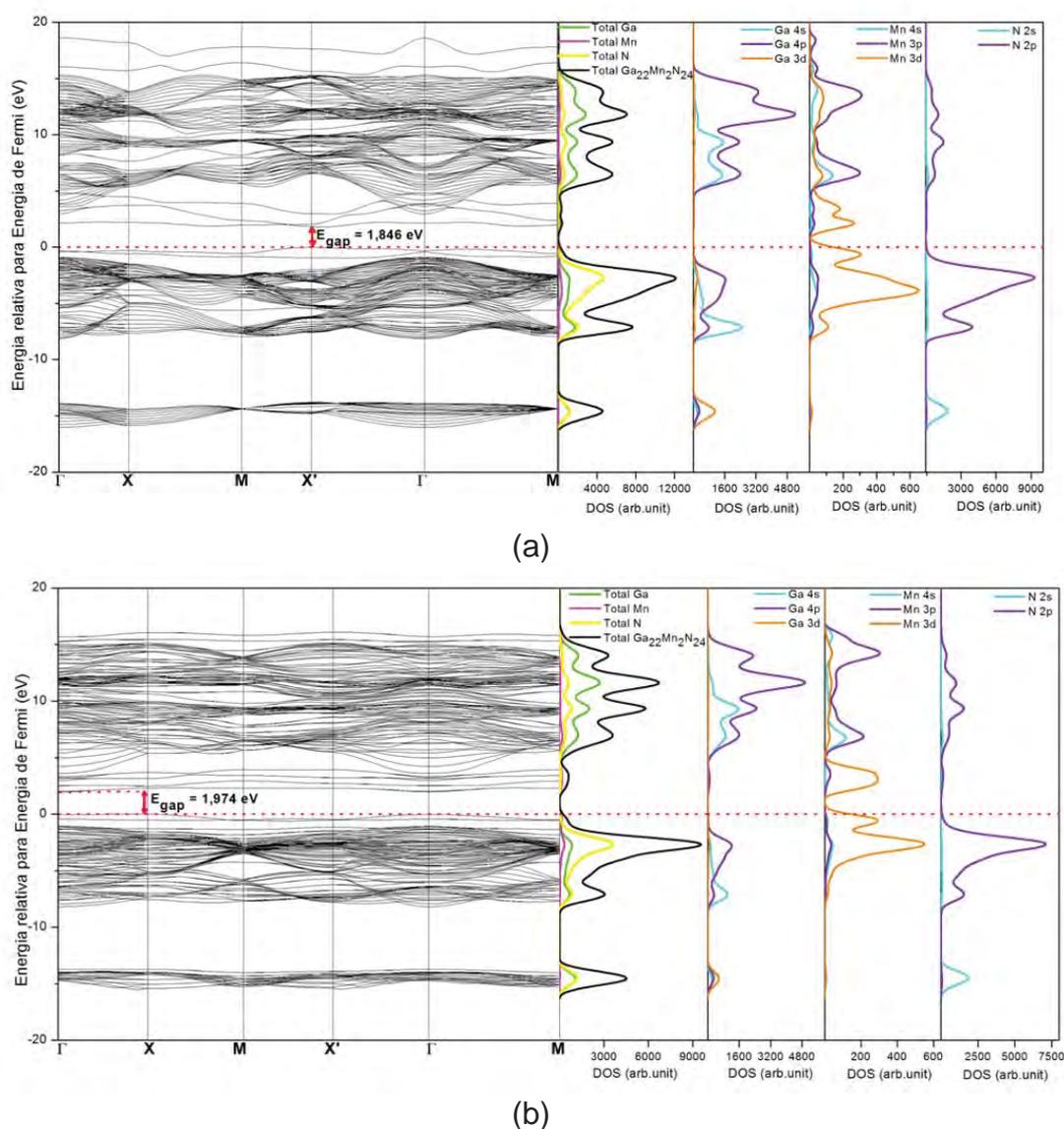


Figura 4.6: Estrutura de bandas acoplada a DOS total e projetado sobre os orbitais atômicos do $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ ($x = 0,0833$) para as superfícies. (a) ($10\bar{1}0$) e (b) ($11\bar{2}0$). O zero da escala de energia foi ajustado a energia de Fermi e as linhas tracejadas denotam a posição da energia de Fermi

A Tabela 4.4 apresenta as energias do *gap* para os sistemas $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ ($10\bar{1}0$) e ($11\bar{2}0$) e podemos observar que com o aumento da dopagem do Mn a energia do *gap* diminui se compararmos com os sistemas não dopados. O mínimo do *gap* de energia se encontra para $x = 0,1667$ na superfície $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ ($10\bar{1}0$) sendo direto no ponto X' com um valor de 1,556 eV, enquanto que para a superfície ($11\bar{2}0$), este valor é 1,801 eV, com transição indireta de $X \rightarrow \Gamma$ para $x = 0,0416$. Para os sistemas ($10\bar{1}0$) e ($11\bar{2}0$) mais estáveis com uma concentração de Mn de $x = 0,0833$, as energias do *gap* são 1,846 e 1,974 eV, respectivamente, sendo direto em X' no primeiro caso e indireto X a Γ para o último.

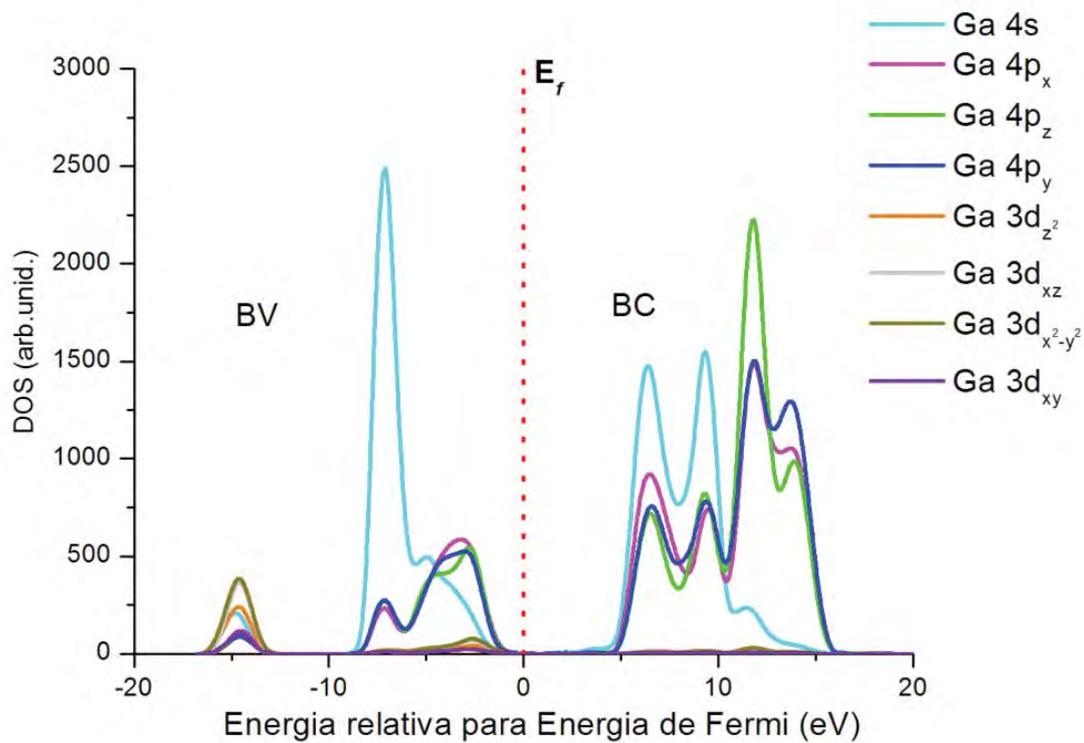
Tabela 4.4: Energia do *gap*, E_{gap} (eV) para as superfícies ($10\bar{1}0$) e ($11\bar{2}0$) para o sistema $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ ($x = 0,0 - 0,1667$).

x_{Mn}	Superfície	
	($10\bar{1}0$)	($11\bar{2}0$)
0,0	3,431(D) Γ	3,648(D) Γ
0,0417	2,902(D*) X'	1,801(I) ($X \rightarrow \Gamma$)
0,0625	3,079(D*) X	1,985(D) Γ
0,0833	1,846(D) X'	1,974(I) ($X \rightarrow \Gamma$)
0,1667	1,556(D) X'	1,919(D) X

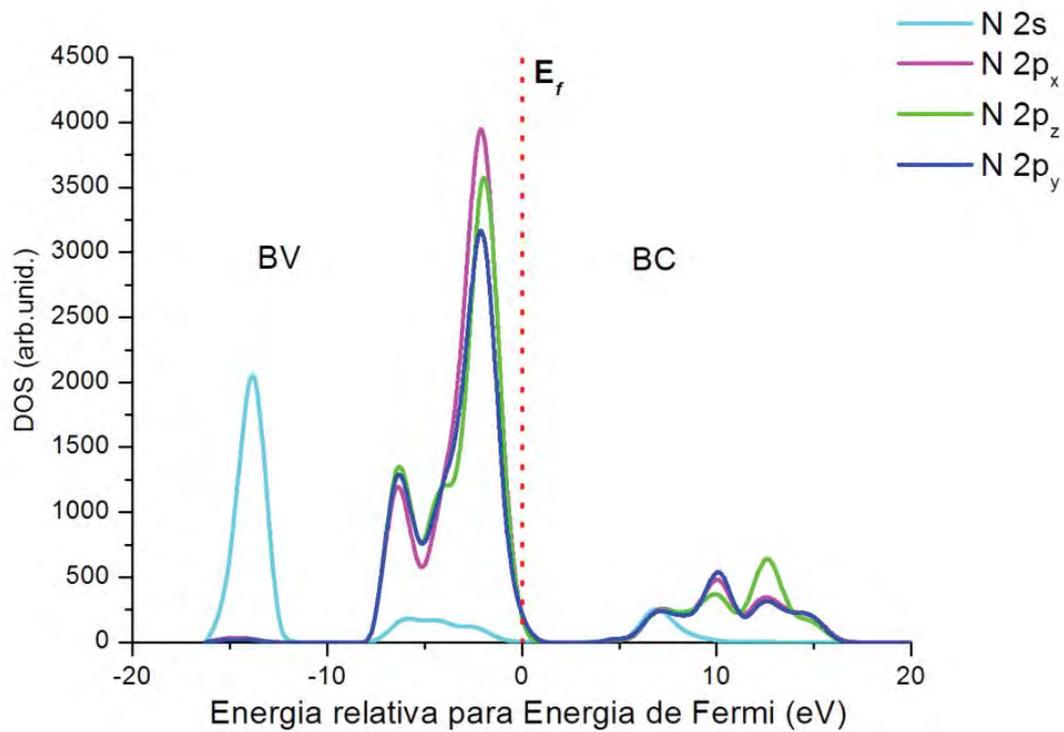
(D) = direto
(I) = indireto
* não relaxado

A Figura 4.7 são os resultados para a DOS projetados em termos dos orbitais atômicos para as superfícies ($10\bar{1}0$) e ($11\bar{2}0$) com uma concentração de Mn de $x = 0,0833$, sendo que em ambas as superfícies temos

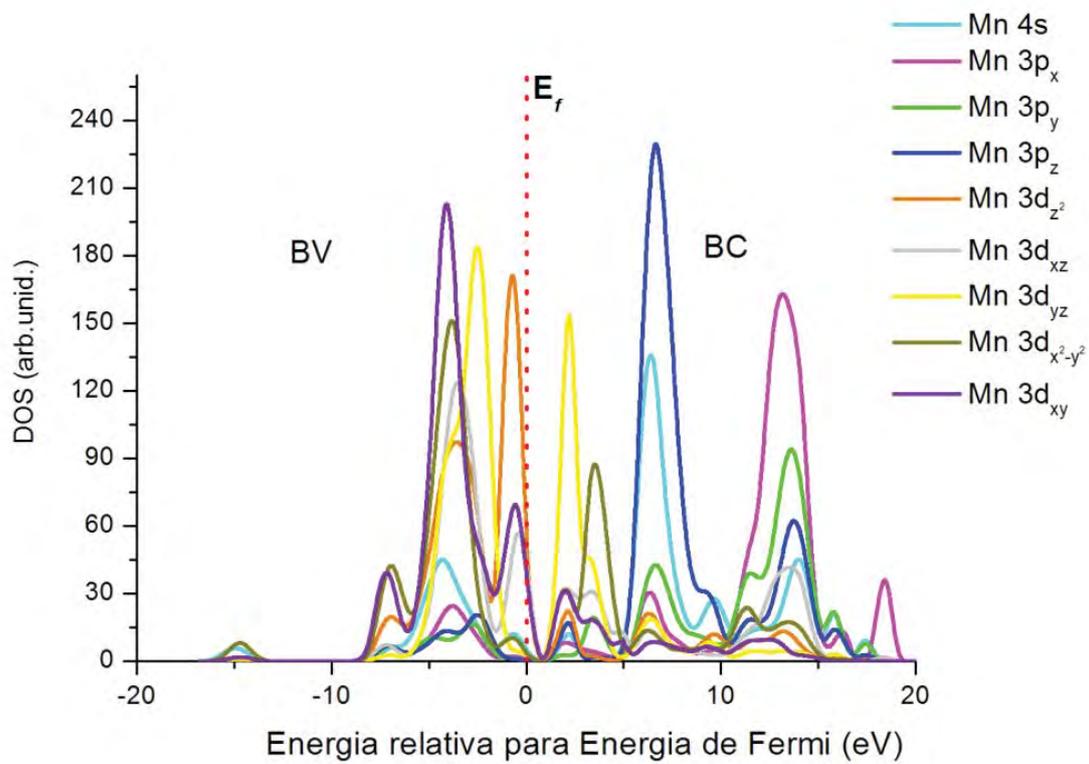
que a BV possui contribuição dos orbitais atômicos do N-2p e Mn-3d e na BC dos orbitais atômicos do Ga-4p.



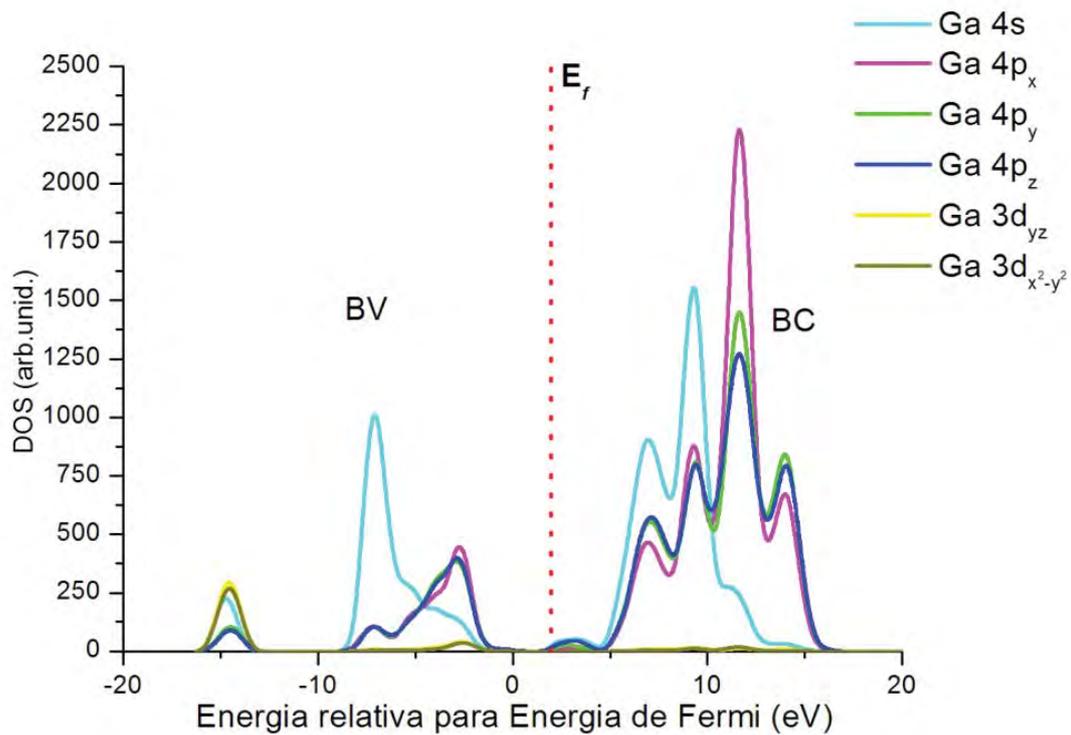
(a)



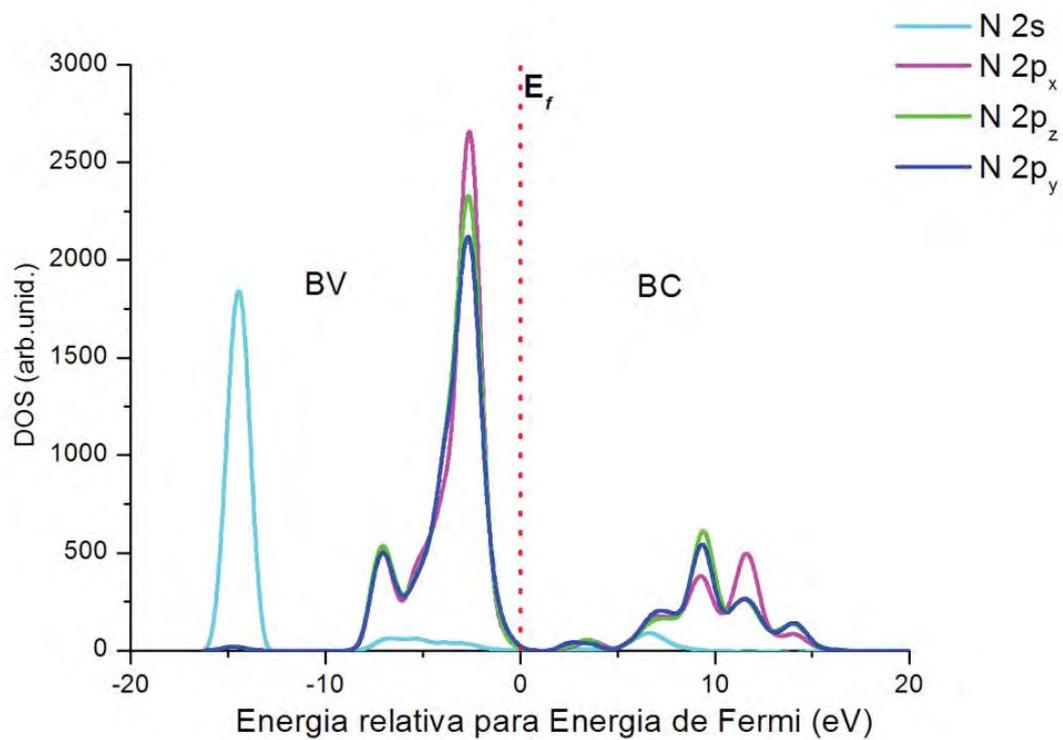
(b)



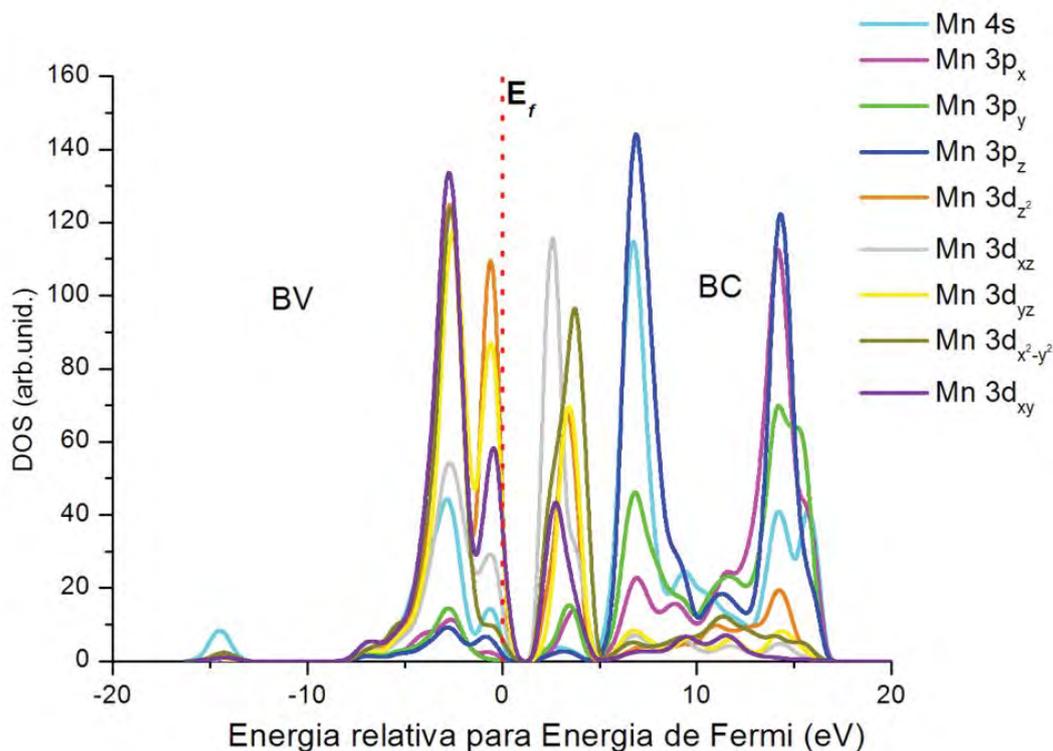
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 4.7: DOS projetado para $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$. (a) e (d) orbitais atômicos do Ga das superfícies $(10\bar{1}0)$ e $(11\bar{2}0)$, respectivamente, (b) e (e) orbitais atômicos do N das superfícies $(10\bar{1}0)$ e $(11\bar{2}0)$, respectivamente e (c) e (f) orbitais atômicos do Mn das superfícies $(10\bar{1}0)$ e $(11\bar{2}0)$, respectivamente. O zero da escala de energia foi ajustado a energia de Fermi e as linhas tracejadas denotam o gap teórico.

Como podemos notar nas Figuras 4.6 e 4.7, a presença de Mn introduz novas bandas dentro do gap, o que é confirmado pela DOS e, com contribuição nas BV e BC superior, sendo desprezíveis para as BV profundas. Uma análise das contribuições dos orbitais dessas bandas intermediárias indica que são principalmente devidas aos orbitais 3d do Mn. A presença de estados d do Mn no sub-gap foi evidenciada por medidas ópticas em filmes de GaMnN preparados por sputtering [91] e as energias envolvidas nas transições eletrônicas em relação a estes estados estão de acordo com os resultados aqui apresentados. As demais BV e BC apresentam o mesmo caráter que o das superfícies do GaN puro.

Resumindo, os resultados nossos cálculos para superfície, temos que assim como os resultados experimentais, a direção [0001] é o eixo de crescimento preferencial para as nanocolunas que apresentam os planos $(10\bar{1}0)$ e $(11\bar{2}0)$ como faces laterais. Ao analisar a incorporação de Mn nestas superfícies temos que com o aumento da incorporação de Mn a energia superficial e o band gap diminuem comparados com os sistemas dopados. Observamos que a energia total aumenta quando os átomos de Mn se movem desde a camada superficial para posições no interior dos filmes.

5. Propriedades Ferromagnéticas do DMS $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$

5.1 Introdução

Atualmente com o advento da indústria eletrônica e com a descoberta de dispositivos semicondutores, como a tecnologia do silício e do germânio, surge uma nova classe de materiais que são empregados na produção de microprocessadores e transistores, como exemplo, os diodos, os transistores e os chips miniaturizados [139], com o objetivo de armazenar o maior número de informações e processá-las num menor intervalo de tempo.

Porém esta tecnologia atingiu um limite físico de miniaturização, tanto para armazenamento quanto para processamento de informações, assim a tecnologia do silício e do germânio não foi suficiente para resolver estes problemas, devido a sua baixa eficiência, o que faz surgir uma nova linha de investigação dedicada aos semicondutores compostos, do tipo: III-V (InSb, GaAs); II-VI (ZnS, CdS) [140], nitretos (III-V), com relevância para o de gálio, alumínio e índio por apresentarem gap direto e largo, e os semicondutores óxidos (ZnO; TiO_2), com a vantagem de construir dispositivos emissores de luz de alta frequência que não se pode obter com a tecnologia anterior. Estes dispositivos, produzidos a partir de semicondutores, utilizam somente a carga do elétron para armazenamento e transmissão de informações, mantendo os mesmos problemas oriundos da tecnologia do silício e do germânio.

Com a demanda por dispositivos eletrônicos que possibilitem maior armazenamento e velocidade no processamento de informações, surge uma nova tecnologia denominada spintrônica [49], que combina carga e *spin* do

elétron, o que possibilita um maior grau de liberdade de spin, além do transporte de carga na transmissão de informações. A spintrônica possui um grande potencial de aplicações em computação quântica, com a construção de dispositivos que apresentam propriedades semicondutoras e ferromagnéticas, tais como: memória magnética de acesso randômico, spin-diodo, spin-transistor e sensores magnéticos [40].

Recentemente os DMS, constituídos de matrizes semicondutoras, em que alguns dos cátions são substituídos por átomos magnéticos [141, 142], entre eles o arseneto de gálio (GaAs) e o nitreto de gálio (GaN) dopados com Mn [143,144], passaram a ter destaque na pesquisa científica pelo seu potencial de aplicação tecnológica em dispositivos magneto-ópticos e eletro-spintrônicos.

5.2. Semicondutores Magnéticos Diluídos

O DMS teve sua ascensão a partir dos anos 80 com o estudo dos efeitos magneto-ópticos em semicondutores do tipo (II, Mn)VI e (III, Mn)V como no caso do CdMnTe [145], GaMnAs e InMnAs [48], formados pela substituição (Figura 5.1) por uma parte dos cátions que compõem a matriz hospede, semicondutores não magnéticos, por íons de metais de transição, que apresentam orbitais d dos metais de transição ou f dos elementos Terra Raras, parcialmente preenchidos, em sítios de redes randômicas locais. Estes metais magnéticos, inseridos na matriz hospede, alteram os parâmetros de rede, a energia do gap e propriedades eletrônicas, que podem aperfeiçoar as

propriedades da matriz semicondutora e contribuir para a produção de dispositivos mais eficientes.

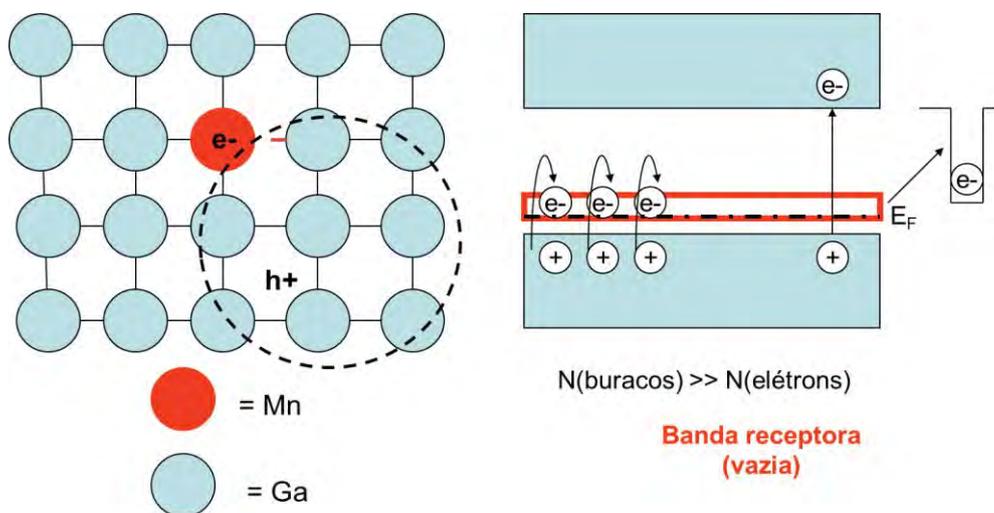


Figura 5.1: Representação esquemática de um semicondutor extrínseco tipo p (dopagem substitucional)

Assim, a efetiva aplicação dos semicondutores DMS como material spintrônico depende da junção entre as propriedades magnéticas do dopante e das propriedades dos semicondutores não magnéticos para produção de dispositivos em nanoescala, com características quânticas que atenda as necessidades atuais quanto à velocidade e o processamento de informações que utilizam o spin como um quantum *bit* ou *qubit* [43].

Porém, há muitos desafios científicos e tecnológicos a serem superados para se desenvolver esses dispositivos baseados em spintrônica, como entender o completo mecanismo microscópico que leva ao aparecimento de ferromagnetismo em semicondutores com baixas concentrações do dopante, encontrar materiais que mantêm suas propriedades semicondutoras e magnéticas com a variação da temperatura, parâmetros microscópicos que definem a intensidade das correlações magnéticas e o grau de polarização dos portadores de carga.

A concentração dos íons magnéticos afeta diretamente o comportamento magnético nesses sistemas por influenciar a TC e criar um grau de liberdade (portadores livres) associado aos spins. Os estudos, ainda não possuem clareza quanto ao grau de localização dos portadores e dos detalhes da interação microscópicas que ocorrem entre os portadores de carga e o spin; pois a dopagem cria buracos na banda de valência que atuam como spins localizados que podem acoplar-se com spins degenerados via interação de troca, o que pode possibilitar o aparecimento de uma ordem ferromagnética de longo alcance dos spins degenerados, através de um acoplamento tipo Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) [146].

Desta forma, a aplicação para os dispositivos DMS deve obedecer dois requisitos fundamentais: o primeiro é a controlabilidade dos portadores de carga e, o segundo, é que a TC deve ser superior a temperatura ambiente. Os estudos teóricos recentes [47, 50, 51] apontam que semicondutores de gap largo, como exemplo o GaN, ZnO e TiO₂, dopados com Mn, Fe ou Co, em concentrações adequadas, podem apresentar ferromagnetismo à temperaturas acima da ambiente. Entre os DMS mais estudados, o GaMnAs apresenta uma TC muito abaixo da temperatura ambiente, atendendo o primeiro requisito, o que não é viável para aplicações comerciais. Isto levou a um aumento nas pesquisas por novos DMS com altas TC, a partir das previsões teóricas sobre o GaMnN [50], no entanto os resultados experimentais apontados por Kronik, Polyakov, Thaler, Pearton, entre outros, não foram bem sucedidos por apresentar uma TC muito acima da temperatura ambiente, com resultados distintos, o que levou a novos estudos teóricos e experimentais.

Outro fator importante é compreender a natureza dos íons, no nosso caso em particular do Mn, que apresenta a configuração $3d^5 4s^2$ em seu estado fundamental, com os spins dos cinco elétrons 3d alinhados de acordo com a regra de Hund, com um número quântico de spin total $S = 5/2$ e um momento angular total $L=0$. Ao ser inserido substitucionalmente em uma rede hospedeira (III –V), o Mn se apresenta frequentemente divalente, com alta configuração do spin $3d^5$, o que não permite que os íons se introduzam ou se ligam aos portadores, mas cria portadores para o sistema contribuindo para os estados localizados d e spin, por ocorrer à hibridização entre o orbital p do ânion e os estados d do Mn, dando origem à interação de dupla-troca. Estes dois níveis de energia do Mn correspondem aos estados majoritários (ocupados) e minoritários (desocupados) dos orbitais 3d, que são desdobrados pelo campo cristalino tetraédrico, e alargado em bandas através da hibridização com o orbital p.

Desta forma, o caráter da resposta paramagnética dos estados de carga e configuração dos elétrons pode se apresentar como: (i) um centro aceitador neutro $A_0(d^4)$, por ser formado por $Mn^{3+}(d^4)$ com spin de estado fundamental $S = 2$; (ii) um centro aceitador $A(d^5)$ por aprisionar um elétron do centro aceitador neutro e o ligar fortemente na camada d, com uma configuração d^5 com $S = 5/2$ e (iii) um centro aceitador neutro com configuração d^5 e buracos, indicado por $A_0(d^5+h)$, sendo que ele se constitui quando (ii) está negativamente carregado e pode atrair e ligar (fracamente) um buraco, formando um complexo (d^5+h) .

Em muitos compostos III-V, o íon Mn atua como um aceitador de massa efetiva (d^5+h) e leva a um comportamento magnético e de transporte

mais complicado, como as interações do tipo s,p-d que é uma interação entre a borda da banda sp e o orbital d do íon Mn, que resulta exclusivamente no ferromagnetismo e as interações do tipo d-d, que ocorre entre os íons Mn vizinhos mais próximos e podem resultar em interações ferromagnéticas ou antiferromagnéticas, o que depende das ligações químicas, geometria, defeitos estruturais e ou da concentração de carga.

Um dos modelos utilizados para explicar o comportamento ferromagnético em DMS é baseado na interação de troca indireta de RKKY, que foi adaptado por Dietl para os DMS [47], que demonstrou que o ferromagnetismo do (GaMn)As tem sua origem na RKKY mediado por buracos, em que a interação de troca entre os elétrons d, localizados nos íons magnéticos, que apresentam valência mista, seria mediada pelos elétrons livres. Assim, a RKKY descreve que o spin-polariza os elétrons livres de condução, que vão polarizar outro momento magnético localizado a uma distância r , de interação de longo alcance com dependência oscilatória em relação os momentos magnéticos, podendo ocorrer o emparelhamento ferromagnético ou antiferromagnético. Esta interação, que depende de r , é descrita na equação 4.1:

$$J_{RKKY}(r) \propto \frac{2K_f r \cos(2K_f R_{ij}) - \text{sen}(2K_f r)}{r^4} \quad (4.1)$$

onde $J_{RKKY}(r)$ é a constante de troca e K_f é o raio da superfície de Fermi (assumindo que seja esférica).

A observação do comportamento ferromagnético ou antiferromagnético vai depender do acoplamento entre os íons, se é paralelo o $J_{RKKY}(r)$ é positivo e o comportamento é ferromagnético, se os íons estiverem afastados suficientemente para que o $J_{RKKY}(r)$ será negativo, os íons são

antiparalelos, conseqüentemente o comportamento é antiferromagnético, por apresentar uma energia cinética menor, o que determina seu comportamento oscilatório, de acordo com a Figura 5.2:

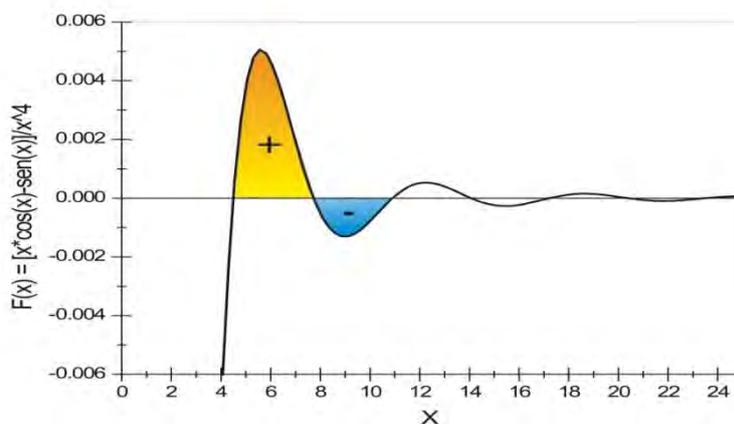


Figura 5.2: Parte oscilante da energia de interação RKKY. x é proporcional ao produto do vetor de onda de Fermi e a distância do momento magnético localizado. (Extraída da Tese de Doutorado do LEITE, D. M. G. UNESP, Bauru-SP, 2011).

Em síntese, nos DMS (III, Mn)V pode-se observar comportamento ferromagnético e antiferromagnético devido a interação de troca sp-d e a interação de troca Mn-Mn por permitir um maior grau de liberdade devido a concentração de portadores livres.

5.3. Estrutura de Bandas e Densidade de Estados do DMS $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$

A teoria do campo cristalino permite compreender como os átomos ligantes atraem alguns elétrons do orbital d e como os divide em grupos de mais alta energia e mais baixa energia, identificando os átomos que mais contribuem na estrutura de bandas e as energias de ligação entre a banda de

valência e banda de condução (gap), sendo que a separação do campo cristalino vai depender de três fatores: (i) número de elétrons no orbital d; (ii) do estado de oxidação do metal e (iii) de como os ligantes se dispõem ao redor do íon metálico.

Os elétrons do orbital d possuem 5 degenerescências divididas nos orbitais e_g (d_z^2 e $d_{x^2-y^2}$) duplamente degenerados e t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) triplamente degenerados, pois os elétrons d apresentam uma repulsão devido aos ânions que estão próximos. No caso dos orbitais t_{2g} eles possuem seus lóbulos nos planos coordenados, mas fora dos eixos cartesianos (x, y e z), enquanto que os orbitais e_g apresentam seus lóbulos sobre os eixos cartesianos [147], mostrados na Figura 5.3, sendo que esses elétrons dos orbitais e_g ou t_{2g} são responsáveis pela interação de troca nos DMS's.

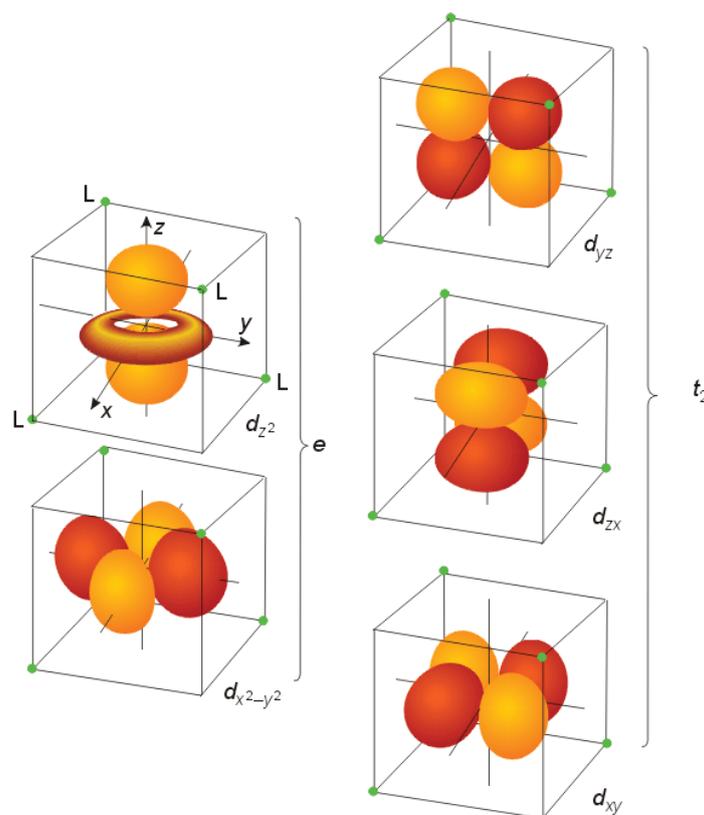


Figura 5.3: Distribuição angular dos orbitais d. Os orbitais d_z^2 e $d_{x^2-y^2}$ são agrupados no nível e_g e os orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} são agrupados no nível t_{2g} . (Extraído de <http://faculty.uml.edu/ndeluca/84.334/topics/topic6.htm>).

Para o $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ temos uma simetria tetraédrica em torno do íon de Mn, pois o tipo de simetria depende da impureza magnética que é incorporada no campo cristalino. Neste caso, as simetrias dos orbitais t_{2g} , que possuem maior componente nas direções das ligações químicas da rede, apresentam maior interação e, portanto possuem energia maior que os orbitais e_g . Na Figura 5.4 apresentamos um esquema do efeito do campo cristalino na simetria tetraédrica, em que os orbitais t_{2g} apresentam maior energia que os e_g , para o estado de oxidação de Mn^{3+} ($3d^4$), preenchidos na configuração Alto-Spin de acordo com regra de Hund [140], a situação se inverte e os elétrons dos orbitais t_{2g} serão os responsáveis pela interação de troca, induzidos pelos quatro vizinhos mais próximos átomo de N.

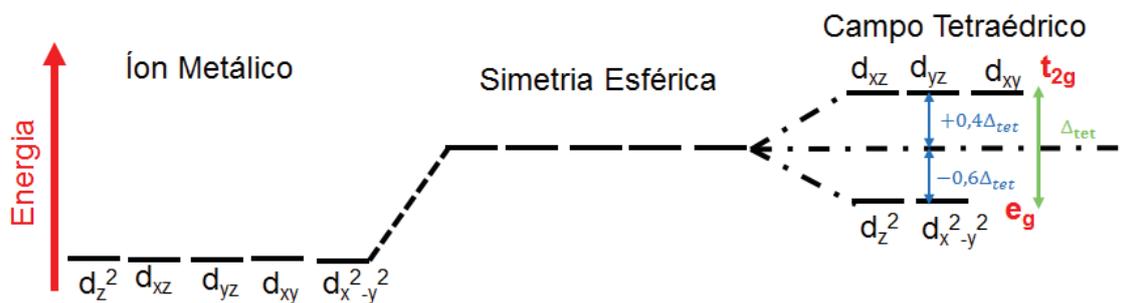


Figura 5.4: Representação esquemática do efeito do campo cristalino.

Na estrutura de bandas com orientação do spin para o estado ferromagnético do DMS $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ podemos observar que as bandas 3d do Mn (spin majoritário) estão situadas no gap do GaN puro, que são divididas de acordo com a direção do spin do elétron, assim spin com momentos magnéticos na mesma direção da magnetização do $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$, tem menor energia total que os elétrons de spin opostos.

Ao analisar o estado impureza do Mn -3d para as bandas de energia nas diferentes concentrações temos que para a concentração de aproximadamente 2% o spin majoritário está centrado na BV em -0,1 eV e 1,8

eV no interior do gap a uma distância de 1,24 eV do fundo da BC do GaN puro e no spin minoritário está centrado em 3,05 eV com uma largura de 2,33 eV na BC. Para concentração de aproximadamente 4% o spin majoritário está centrado em -0,73 eV na BV e 1,89 eV com uma largura de 0,51 eV no interior do gap com uma distância de 1,07 eV do fundo da BC e spin minoritário centrado em 4,33 eV com uma largura de 0,82 eV na BC. Para aproximadamente 6% o spin majoritário está centrado em -1,2 eV com uma largura de 0,8 eV na BV e centrado em 1,15 eV com uma largura de 0,6 eV no interior do gap com uma distância de 1,3 eV do fundo da BC e o spin minoritário centrado em 4,13 eV com uma largura de 1,05 eV na BC e no caso de 8% o spin majoritário está centrado em -1,45 eV com uma largura de 1,06 eV na BV e centrado em 1,46 eV com uma largura de 1,0 eV no interior do gap a uma distância de 0,85 eV do fundo da BC e o spin minoritário centrado em 3,93 eV com uma largura de 1,2 eV na BC. Estes valores nos apotam que a concentração influencia na largura das bandas, ou seja, quando diminuimos a concentração temos uma diminuição nas bandas Mn-3d devido ao fato de termos uma menor interação entre os átomos de Mn em concentrações menores, como podemos notar nas Figuras 5.5 a 5.8.

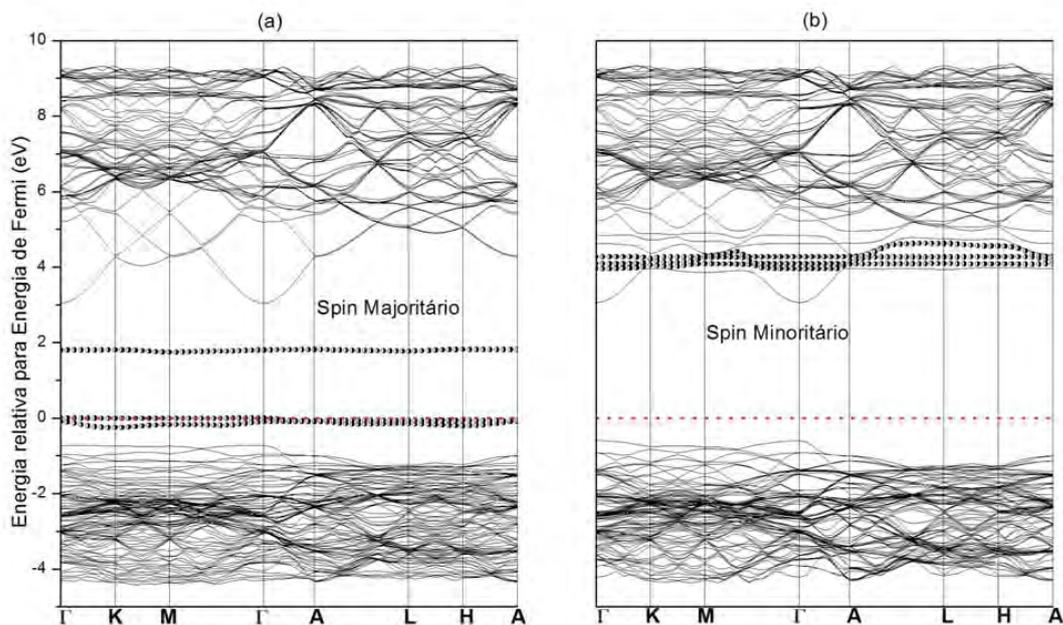


Figura 5.5: Estrutura de banda do $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ ($x=0,0208$) no estado ferromagnético (a) bandas de elétrons com spin majoritário, (b) bandas de elétrons com spin minoritário. As bandas do Mn são mostradas por círculos semipreenchidos (●). O zero da escala de energia foi ajustado a energia de Fermi e as linhas tracejadas denotam a posição da energia de Fermi.

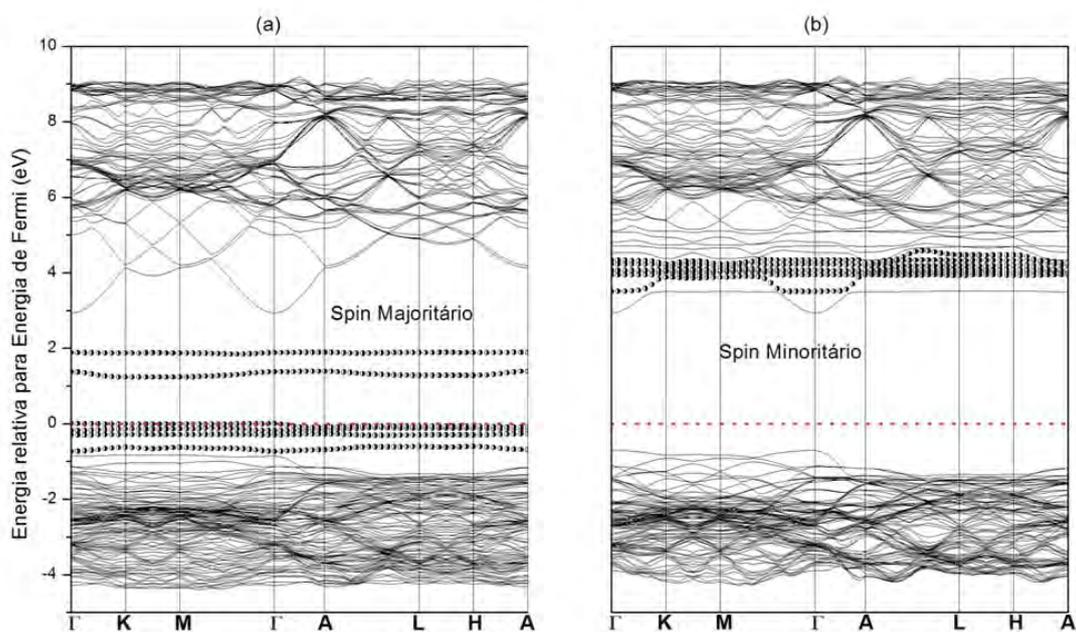


Figura 5.6: Estrutura de banda do $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ ($x=0,0417$) no estado ferromagnético. (a) bandas de elétrons com spin majoritário, (b) bandas de elétrons com spin minoritário. As bandas do Mn são mostradas por círculos semipreenchidos (●). O zero da escala de energia foi ajustado a energia de Fermi e as linhas tracejadas denotam a posição da energia de Fermi.

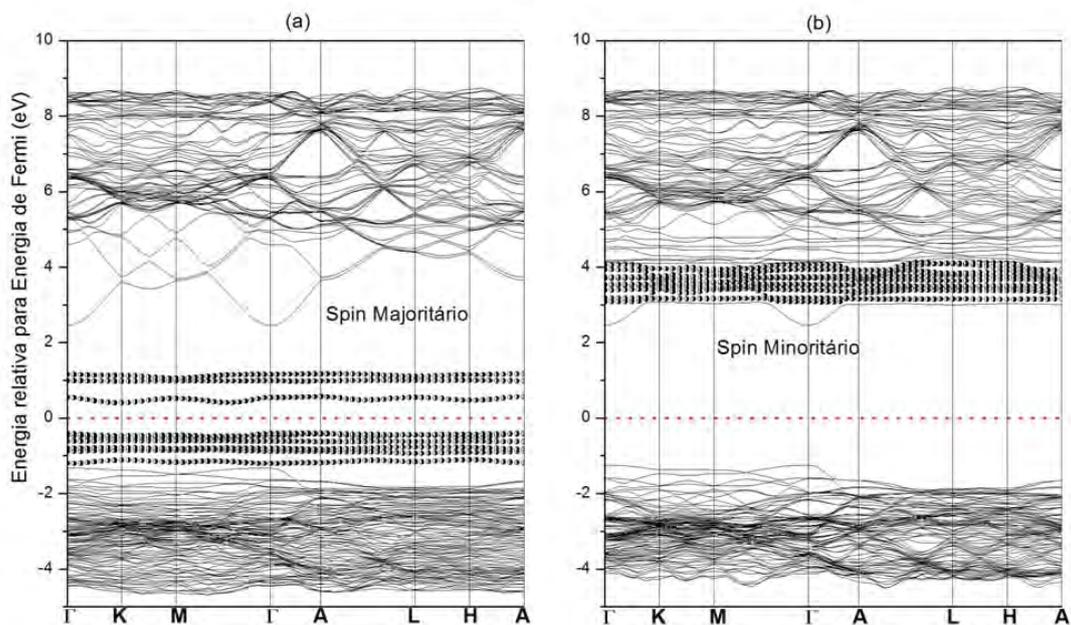


Figura 5.7: Estrutura de banda do $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ ($x=0,0625$) no estado ferromagnético. (a) bandas de elétrons com spin majoritário, (b) bandas de elétrons com spin minoritário. As bandas do Mn são mostradas por círculos semipreenchidos (●). O zero da escala de energia foi ajustado a energia de Fermi e as linhas tracejadas denotam a posição da energia de Fermi.

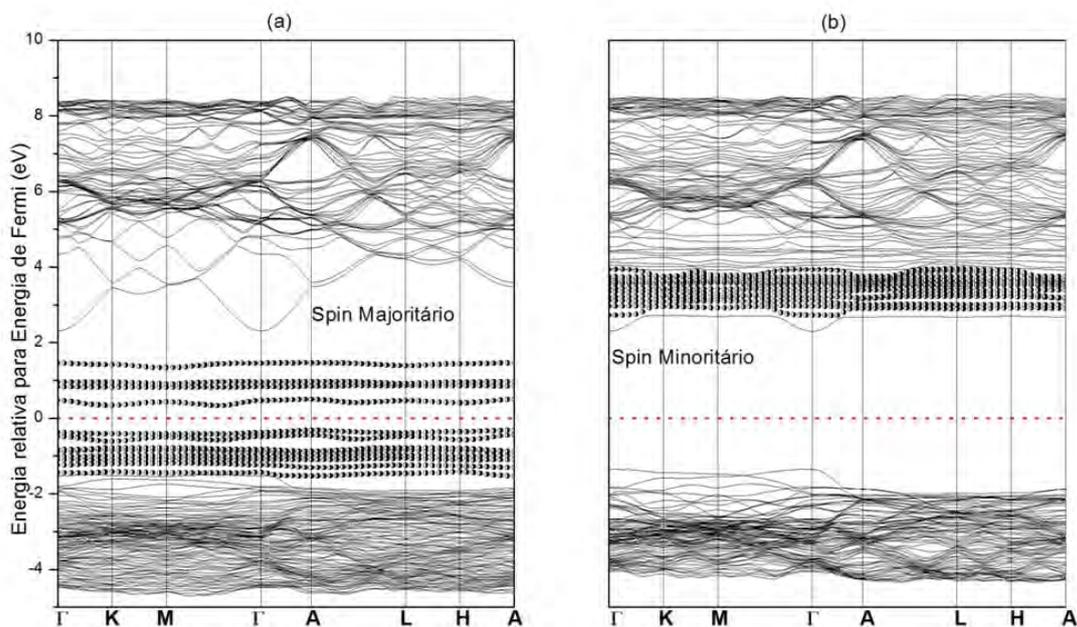
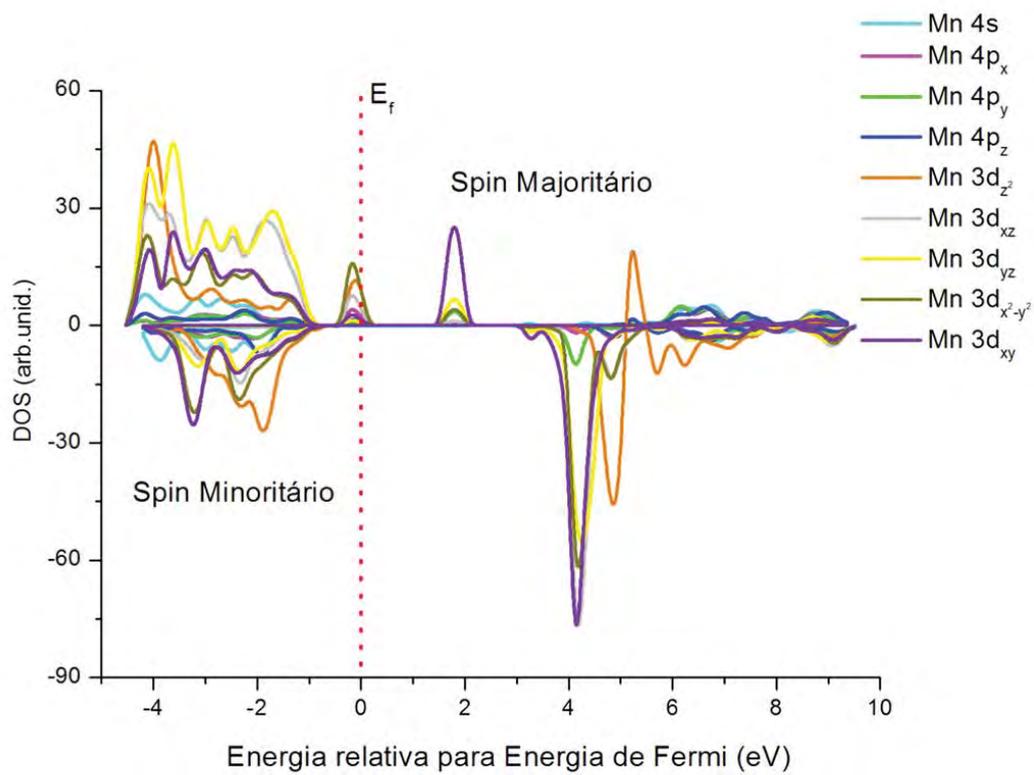


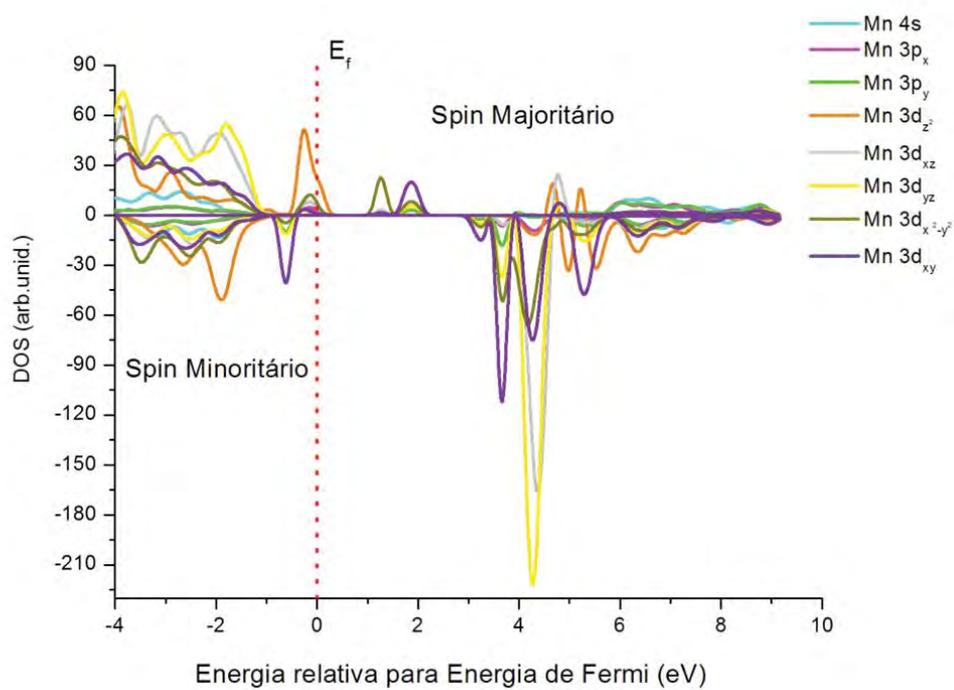
Figura 5.8: Estrutura de banda do $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ ($x=0,0833$) no estado ferromagnético. (a) bandas de elétrons com spin majoritário, (b) bandas de elétrons com spin minoritário. As bandas do Mn são mostradas por círculos semipreenchidos (●). O zero da escala de energia foi ajustado a energia de Fermi e as linhas tracejadas denotam a posição da energia de Fermi.

Em um campo cristalino tetraédrico os estados 3d do Mn são divididos em estados duplamente degenerados (e_g) e triplamente degenerados (t_{2g}), assim podemos dividir as bandas do spin majoritário pela distribuição dos orbitais d do Mn em duas partes. Analisando a influência do Mn na estrutura de bandas, observamos desdobramento das bandas 3d no interior do gap do GaN puro.

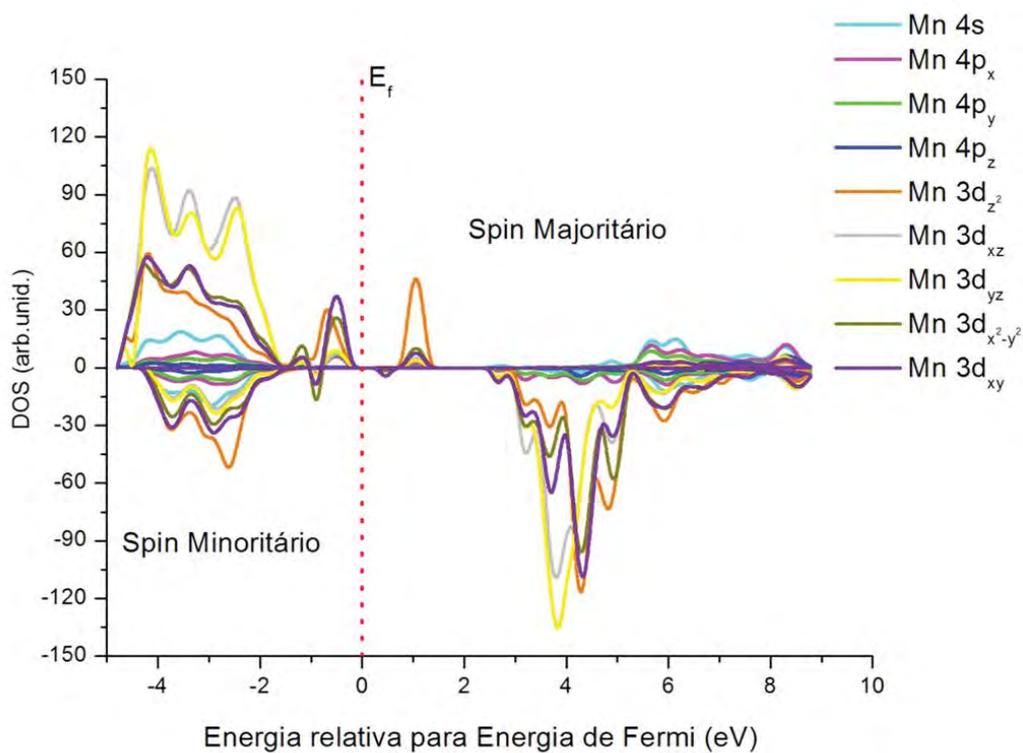
Para a concentração de 2% temos dois conjuntos de bandas para o spin majoritário, um centrado em -0,1 eV constituídas dos orbitais Mn-3d- e_g com a contribuição dos orbitais $3d_z^2$ maioritariamente e $3d_{x^2-y^2}$, o segundo conjunto Mn-3d- t_{2g} centrada em 1,8 eV com contribuição dos orbitais $3d_{xy}$. No caso do spin minoritário não ocorre contribuição no interior do gap. Na concentração de 4% mantêm-se os dois conjuntos, o primeiro conjunto com contribuição dos orbitais $3d_z^2$, porém o segundo conjunto de bandas está desdobrado em dois picos, o de energia 1,38 eV constituído pelos orbitais $3d_{x^2-y^2}$ e o centrado em 1,89 eV constituído pelos orbitais $3d_{xy}$, e o spin minoritário temos uma contribuição dos orbitais $3d_{xy}$. Para 6% temos o conjunto de bandas do spin majoritário centrado em -1,2 eV com contribuição dos orbitais $3d_{xy}$ e com energia em 1,15 eV contribuição dos orbitais $3d_z^2$, e o spin minoritário temos dois conjuntos de bandas com contribuição dos orbitais $3d_z^2$ no primeiro conjunto de bandas e $3d_{xy}$ para o segundo conjunto de bandas, na concentração de 8% o primeiro e o segundo conjunto de bandas, do spin majoritário, apresenta praticamente a mesma contribuição dos orbitais $3d_z^2$ e $3d_z^2$ e o segundo conjunto se encontra próximo ao nível de Fermi. O spin minoritário apresenta uma contribuição dos orbitais $3d_{x^2-y^2}$ e $3d_{xy}$. Estas contribuições estão descritas na Figura 5.9.



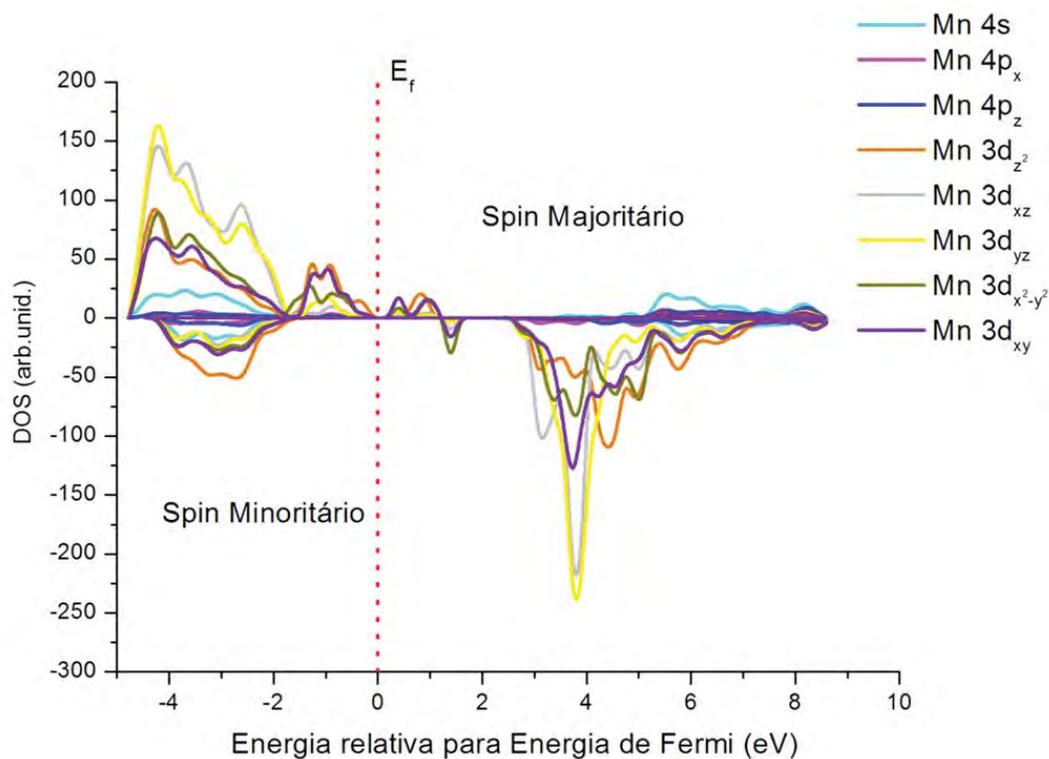
(a)



(b)



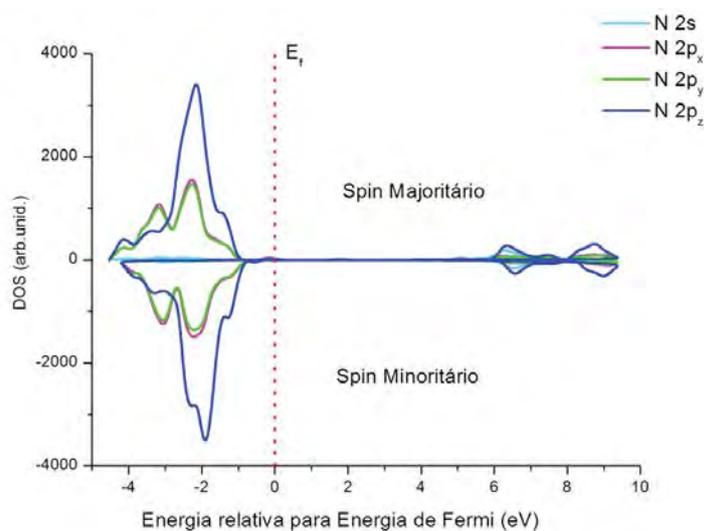
(c)



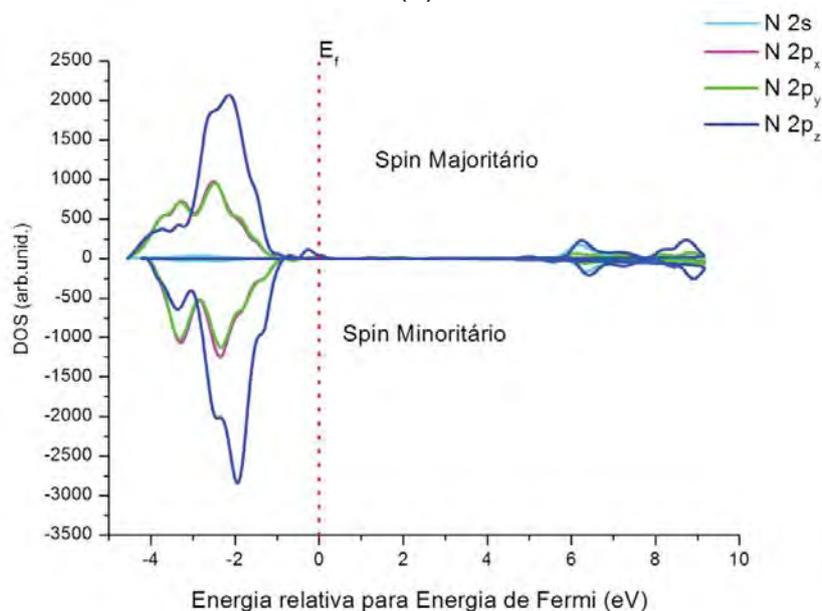
(d)

Figura 5. 9: DOS spin-polarizada para $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$, projetado sobre os orbitais atômicos 3d do Mn. (a) $x = 0,0208$, (b) $x = 0,0417$, (c) $x = 0,0625$ e (d) $x = 0,0833$. O zero da escala de energia foi ajustado a energia de Fermi e as linhas tracejadas denotam o gap teórico.

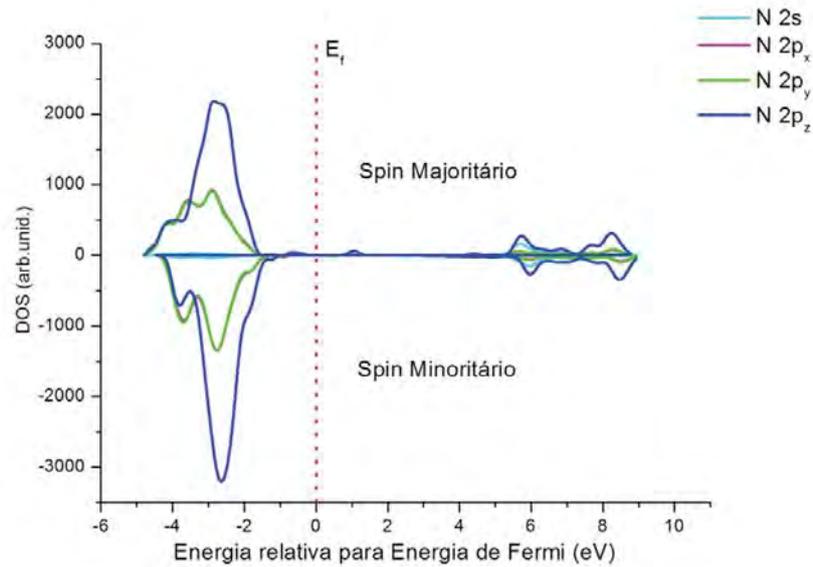
Ao analisarmos as curvas de densidade de estados do N-2p verificamos que os picos no interior do gap apresentam uma distribuição de energia semelhante ao do Mn-3d, mostrando que são fortemente misturados e que a diferença entre os estados de spin majoritário e de spin minoritário é devida, principalmente, às hibridizações entre os orbitais Mn-3d e N-2p, conforme Figura 5.10.



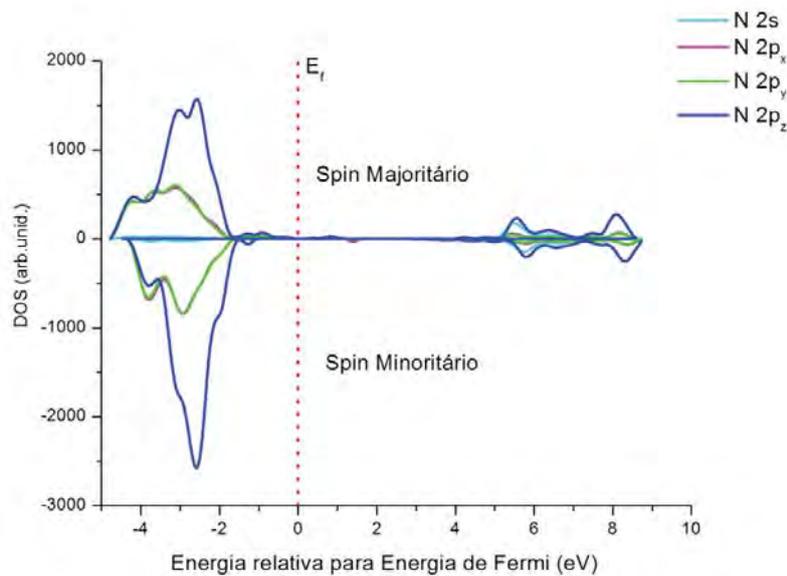
(a)



(b)



(c)



(d)

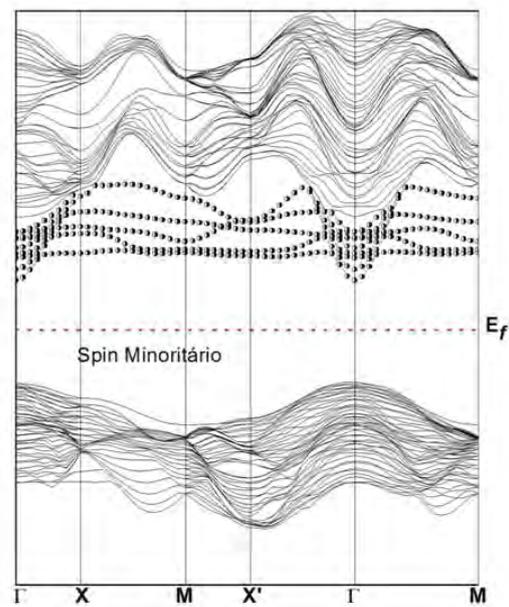
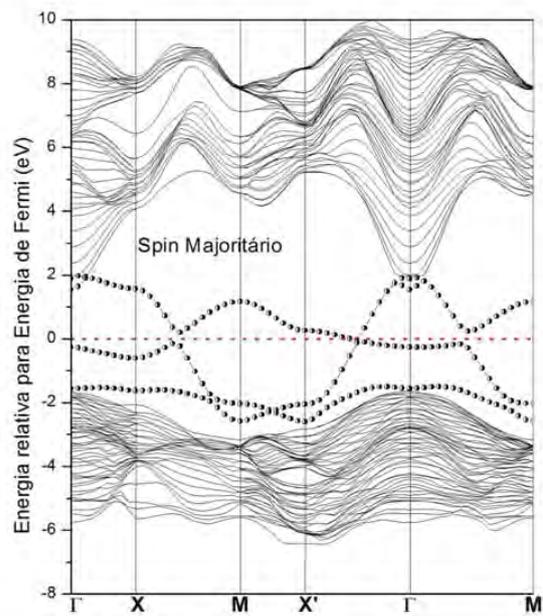
Figura 5. 10: DOS spin-polarizada para $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$, projetado sobre os orbitais atômicos 2p do N. (a) $x = 0,0208$, (b) $x = 0,0417$, (c) $x = 0,0625$ e (d) $x = 0,0833$. O zero da escala de energia foi ajustado a energia de Fermi e as linhas tracejadas denotam o gap teórico

A energia de troca e correlação para o estado d do Mn entre o spin majoritário e spin minoritário foi calculada a partir da Equação 5.1, e o estado de impureza em todas as concentrações é de aproximadamente 2,2 eV.

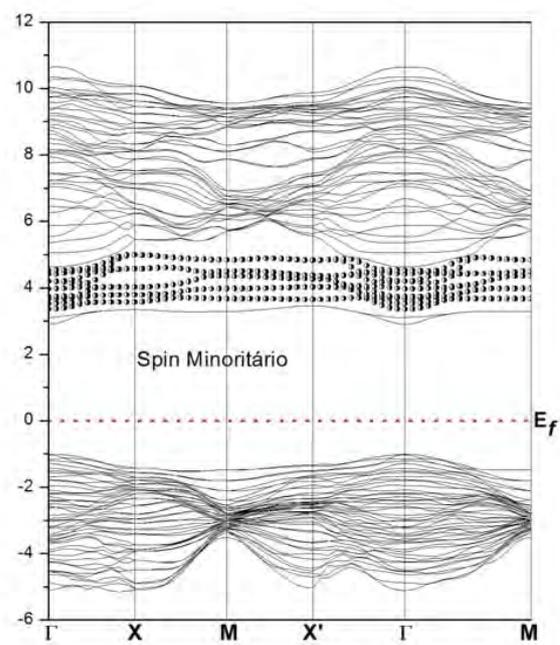
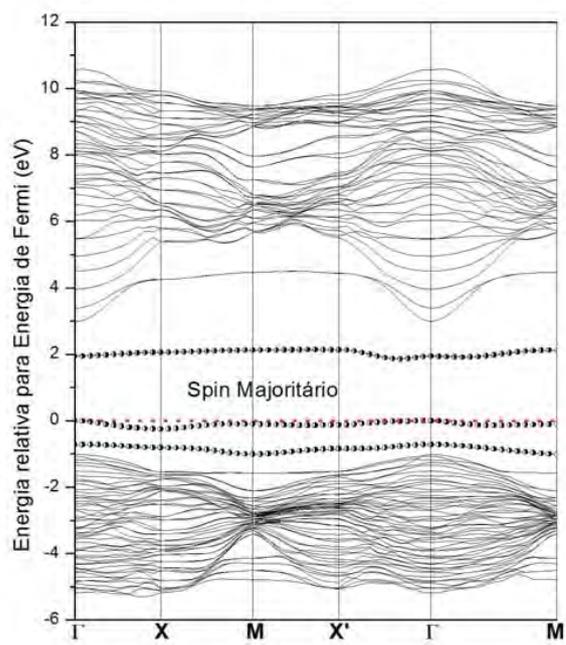
$$\Delta E_{xc} \equiv E_d(\downarrow) - E_d(\uparrow) \quad (5.1)$$

O estado de impureza das bandas 3d do Mn, que é a região de desdobramento entre o spin majoritário e o spin minoritário, calculado pelo equação 5.1, onde a variação de energia de troca e correlação (ΔE_{xc}) é a diferença entre a energia do centróide da densidade de estados 3d do estado de spin minoritário $E_d(\downarrow)$ e a energia do centróide da densidade de estados 3d do estado spin majoritário $E_d(\uparrow)$.

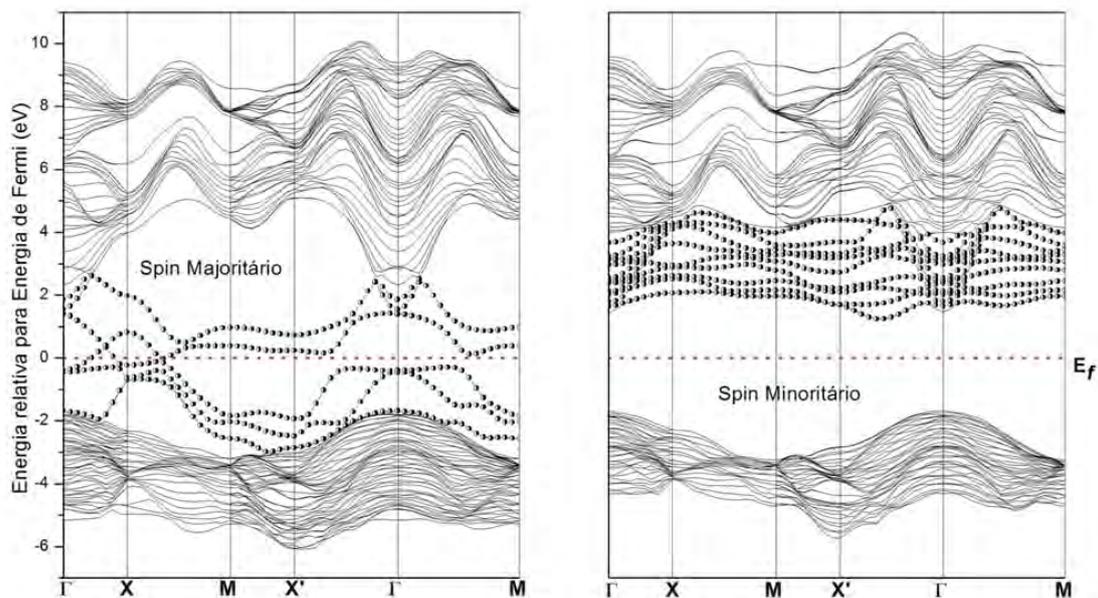
Os cálculos da EB considerando o spin, foram realizados também para as superfícies $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ ($10\bar{1}0$) e ($11\bar{2}0$), e o desbramento das bandas 3d spin-polarizada no interior do gap analisado em relação aos mesmos modelos do GaN puro para as concentrações de ($x = 0,08$ e $0,017$). Para o estado de impureza do Mn-3d para as bandas de energia com concentração de 8% para a superfície ($10\bar{1}0$), temos que as bandas do spin majoritário estão situadas no interior do gap da superfície ($10\bar{1}0$) GaN puro entre $-1,57$ eV e $1,88$ eV, e o spin minoritário começa em $1,55$ eV com uma largura de $1,53$ eV na BC e para o modelo ($11\bar{2}0$) com a mesma porcentagem temos que o spin majoritário estes valores são $-0,72$ eV e $1,94$ eV e para o spin minoritário $3,36$ eV e com uma largura de $1,16$ eV na BC. No caso da concentração de 17% para a superfície ($10\bar{1}0$) o spin majoritário se situa entre $-1,68$ eV e $1,86$ eV e o spin minoritário começa em $1,65$ eV com uma largura de $2,02$ eV na BC e para superfície ($11\bar{2}0$) o spin majoritário começa em $-1,44$ eV e termina em $2,68$ eV e o spin minoritário começa em $2,97$ eV na BC com uma largura de $2,17$ eV, como demonstrado na Figura 5.11



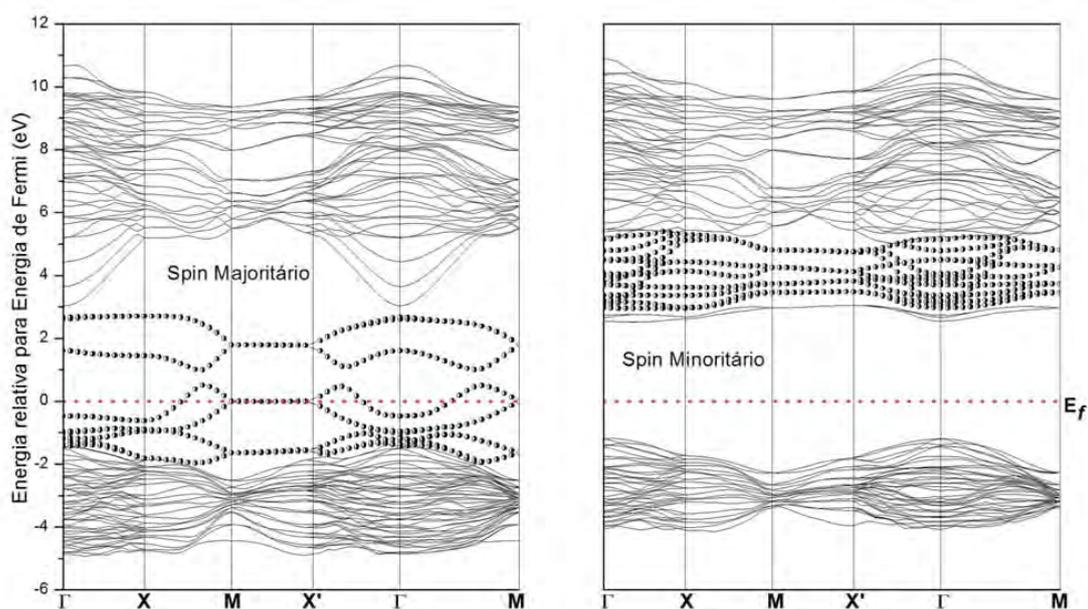
(a)



(b)



(c)

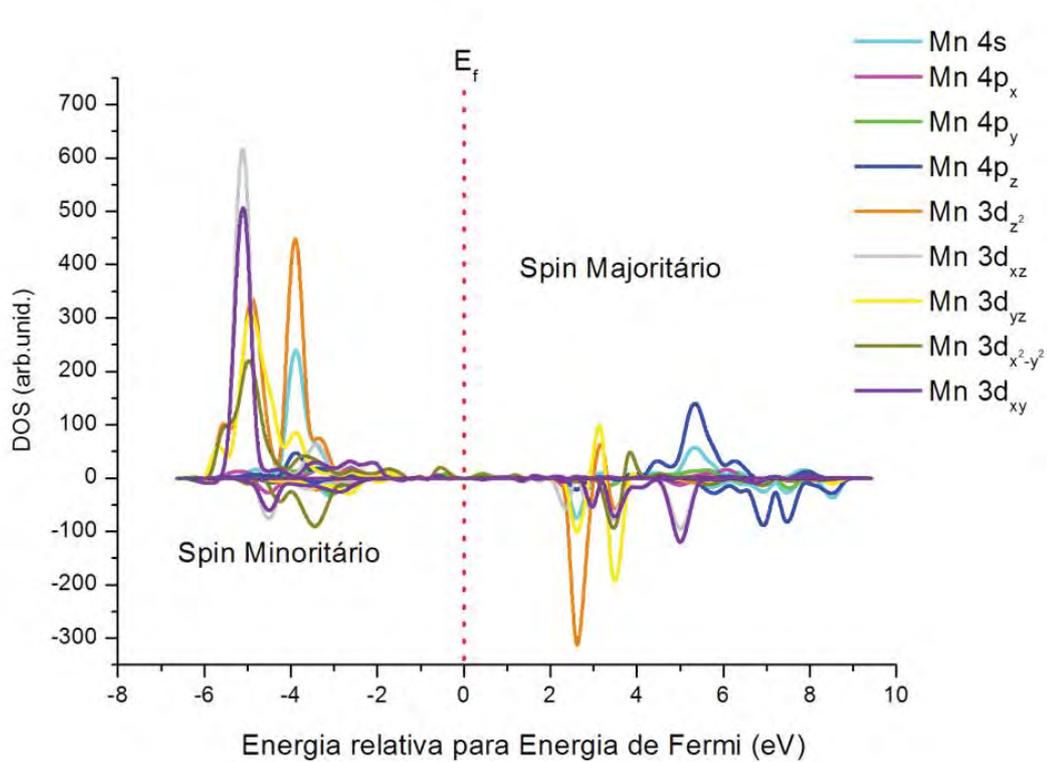


(d)

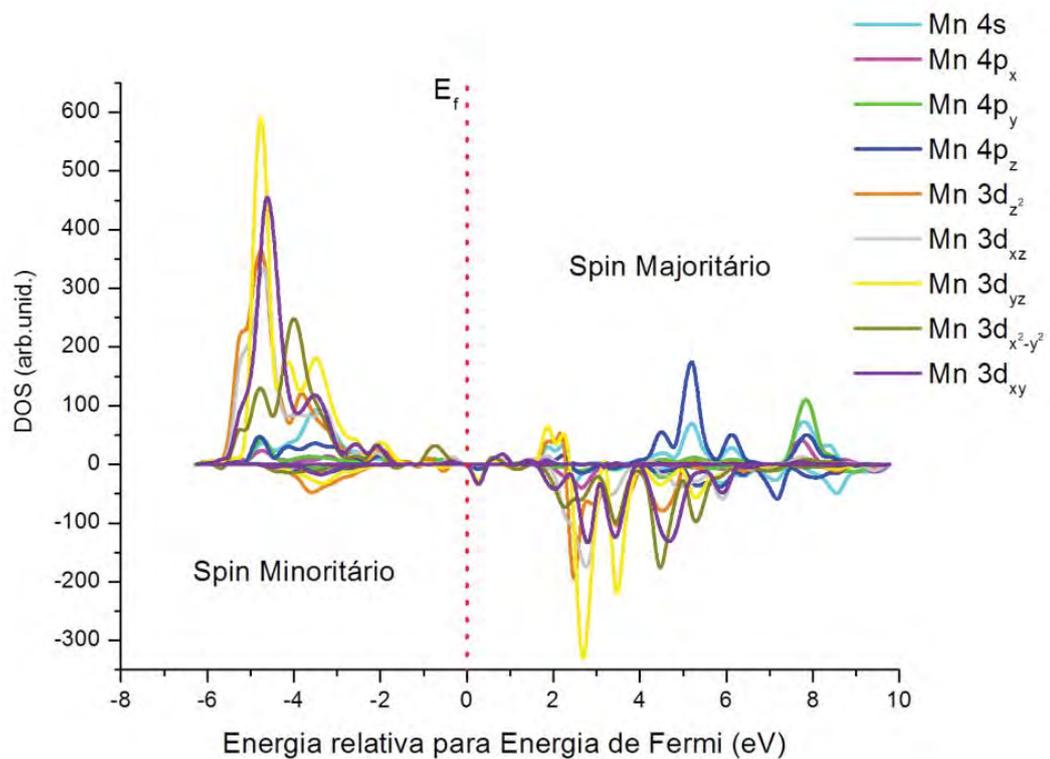
Figura 5.11: Estrutura de banda do $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ no estado ferromagnético. (a) superfície $(10\bar{1}0)$ concentração $(x=0,08)$ bandas de elétrons com spin majoritário e minoritário, (b) superfície $(11\bar{2}0)$ concentração $(x=0,08)$ bandas de elétrons com spin majoritário e minoritário, (c) superfície $(10\bar{1}0)$ concentração $(x=0,017)$ bandas de elétrons com spin majoritário e minoritário e (d) superfície $(11\bar{2}0)$ concentração $(x=0,017)$ bandas de elétrons com spin majoritário e minoritário. As bandas do Mn são mostradas por círculos semipreenchidos (●). O zero da escala de energia foi ajustado a energia de Fermi e as linhas tracejadas denotam a posição da energia de Fermi.

Considerando um campo cristalino tetraédrico, analisamos os estados 3d do Mn no interior do gap do GaN puro para os modelos das superfícies $(10\bar{1}0)$ e $(11\bar{2}0)$ conforme a distribuição dos orbitais d Mn em estados duplamente degenerados (e_g) e triplamente degenerados (t_{2g}).

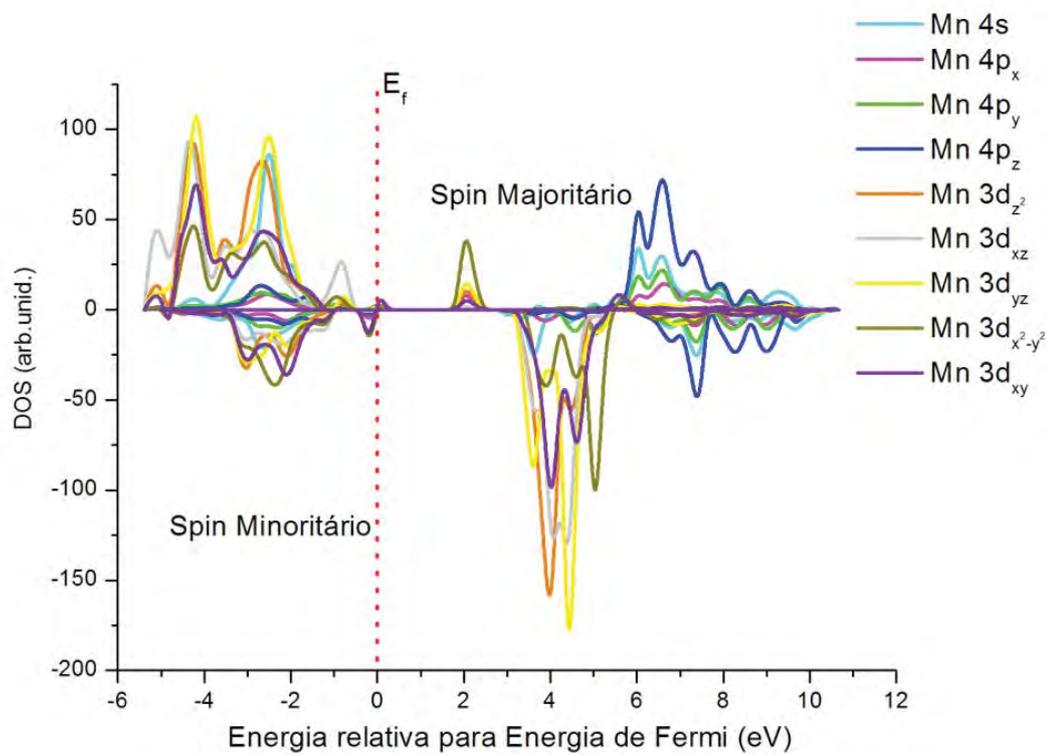
Para a superfície $(10\bar{1}0)$ e $(11\bar{2}0)$ com concentração de 8% e 17% temos o spin majoritário e minoritário constituído pelos os orbitais Mn-3d- e_g com a contribuição do orbital $3d_{x^2-y^2}$ e Mn-3d- t_{2g} com contribuição do orbital $3d_{xy}$, porém em relação ao spin minoritário para a superfície $(10\bar{1}0)$ concentração de 8% minoritário não ocorre contribuição no interior do gap, de acordo com a Figura 5.12.



(a)



(b)



(c)

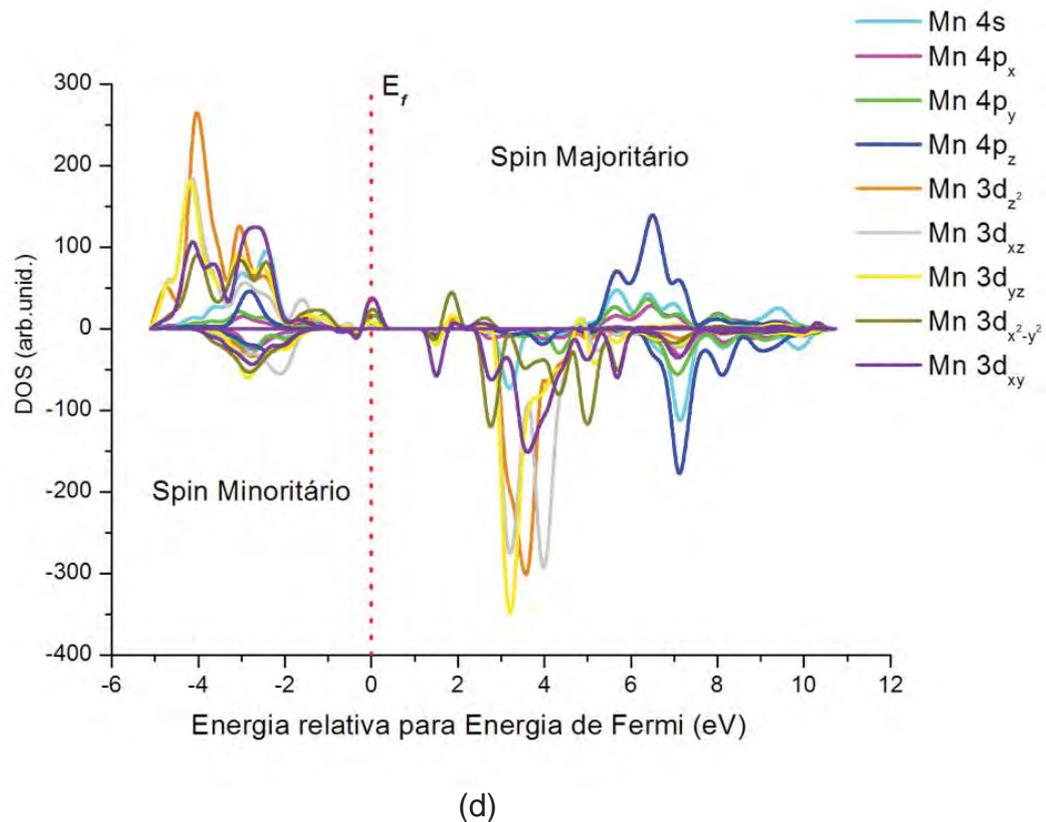


Figura 5.12: DOS spin-polarizada do $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$, projetado sobre os orbitais atômicos 3d do Mn. (a) superfície $(10\bar{1}0)$ $x = 0,08$, (b) superfície $(10\bar{1}0)$ $x = 0,17$, (c) superfície $(11\bar{2}0)$ $x = 0,08$ e (d) superfície $(11\bar{2}0)$ $x = 0,17$. O zero da escala de energia foi ajustado a energia de Fermi e as linhas tracejadas denotam o gap teórico.

Para o estudo das superfícies $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ $(10\bar{1}0)$ e $(11\bar{2}0)$, fizemos alguns cálculos preliminares para obter os momentos magnéticos locais do Mn. Para ambos os modelos nossos resultados apontam que a diferença em energia entre os estados FM e AFM no estado fundamental, é AFM para o sistema $(10\bar{1}0)$ e FM para o sistema $(11\bar{2}0)$ para $x \sim 0,08$, no entanto para concentrações de Mn maiores ($x \sim 0,17$), o estado FM tem menor energia em ambas superfícies. O número de elétrons com spin majoritário menos os elétrons do spin minoritário encontrado é ~ 4 sobre cada átomo de Mn, o que corresponde a um Mn^{+3} (d^4) isolado. Na Tabela 5.1, apresentamos os momentos magnéticos dos átomos de Mn para os sistemas $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ $(10\bar{1}0)$ e $(11\bar{2}0)$, com base em nossos cálculos.

Tabela 5.1: Momento Magnético do átomo de Mn (μ_B) para o sistema $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ ($x = 0,04 - 0,17$).

Superfície	$x \sim 0,04$	$x \sim 0,06$	$x \sim 0,08$	$x \sim 0,17$
(10 $\bar{1}$ 0)	*	*	4,42	4,54
sub-superfície			*	4,05
core			*	
(11 $\bar{2}$ 0)	4,16	4,15	4,18	4,39
sub-superfície			3,91	
core			3,85	

* não convergido

Em ambos os modelos superficiais, o momento magnético dos átomos de Mn em posições superficiais é praticamente independente da concentração. Para o sistema (11 $\bar{2}$ 0) ($x \sim 0,08$), o momento magnético dos átomos de Mn na superfície ($4,18\mu_B$) é maior que quando ocupa posições na sub-superfície ($3,91\mu_B$) e no core ($3,85\mu_B$). Para o sistema (10 $\bar{1}$ 0) com ($x \sim 0,08$), o momento magnético do Mn na superfície é $4,42\mu_B$. Nosso modelo (11 $\bar{2}$ 0) com ($x \sim 0,17$) tem dois átomos de Mn em cada face da faceta, com mesmo valor do momento magnético, calculado em $4,39\mu_B$. O modelo (10 $\bar{1}$ 0) ($x \sim 0,17$) tem dois Mn: um na superfície e outro na sub-superfície em cada face da faceta, os momentos magnéticos correspondentes são $4,54$ e $4,05\mu_B$, respectivamente. Para os demais modelos $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ (10 $\bar{1}$ 0), não obtivemos convergência nos cálculos de momentos magnéticos. Para clarificar o comportamento magnético destes dois sistemas, estamos realizando cálculos adicionais considerando diferentes configurações do Mn para determinar sua energia em função dos termos de acoplamento.

6. Conclusão

Neste trabalho foram realizados cálculos, baseados nos primeiros princípios usando a teoria da DFT com o funcional B3LYP, com modelos de supercélula com 32 e 96 átomos, os modelos com 96 átomos apresentam menor energia total em relação aos modelos de 32 átomos e por ser uma supercélula suficientemente grande nos garante uma menor interação entre os defeitos.

No sistema GaN com uma supercélula de 96 átomos, dopado com Mn, foi realizada substituições dos átomos de Ga com diferentes concentrações entre 2% e 18%, o que corresponde às concentrações obtidas experimentalmente.

Os resultados teóricos dos modelos para o *bulk* nos mostram que a incorporação do Mn produz uma expansão na rede, praticamente, isotrópica, sendo que para dopagens com concentrações superiores a 6% ocorre uma distorção na estrutura do GaN wurtzita diminuindo a distância de ligação Mn-N na direção **a** e **b** e um aumento na direção **c**, ao mesmo tempo que a interação Mn-Mn aumenta. Essa deformação preferencial na direção **c** pode estar relacionada com a maior contribuição dos orbitais N-2p_z.

Para todas as concentrações, ocorrem estados eletrônicos no interior do gap do Ga_{1-x}Mn_xN causados pelos níveis Mn-3d semi-preenchidos, o que contribui para a diminuição do gap e com o aumento da concentração de Mn eles começam a se dispersar e para concentração acima de ~18% os estados e_g e t_{2g} se misturam.

Também é possível observar que no mínimo da BC, tem maior contribuição dos orbitais atômicos do manganês, com preponderância dos

orbitais $3d_z^2$ (e_g) e em menor medida $3d_{xy}$ (t_{2g}) nas concentrações ($x = 0,0208$; $0,0417$; $0,0833$; $0,1250$; $0,1667$; $0,1875$). Quando temos maior quantidade de Mn, observa-se que com o aumento da concentração do manganês os orbitais $3d_{xy}$ (t_{2g}) e $3d_{x^2-y^2}$ (e_g) adquirem uma maior importância na parte baixa próxima ao mínimo da BC.

Para o sistema dopado com ($x = 0,0625$) a contribuição mais significativa é do orbital $3d_{x^2-y^2}$ (e_g) e $3d_{xy}$ (t_{2g}), e há um desdobramento em dois picos de distinta energia dos orbitais $3d_z^2$. Na BV, nos níveis mais internos, todas as concentrações provêm dos orbitais $2p_z$ dos átomos de nitrogênio e no topo da BV dos orbitais $3d_{x^2-y^2}$ (e_g) e $3d_{xz}$ e $3d_{yz}$ (t_{2g}) do manganês.

O aparecimento desses picos no interior do gap são apontados pela DOS spin-polarizada e são dadas pela diferença entre o spin majoritário e minoritário e devida a hibridização entre os orbitais Mn-3d e N-2p e para todas as dopagens a energia é mais favorável para o estado FM.

No estudo de superfície, considerando um processo governado por um comportamento termodinâmico, propomos um possível mecanismo de crescimento de superfícies para a formação de nanocolunas de GaN dopado com Mn, chegando a resultados, a partir da simulação computacional, que são compatíveis com os resultados teóricos e experimentais.

Os resultados teóricos e experimentais condizem que a direção [0001] é o eixo de crescimento preferencial para as nanocolunas e que as facetas formadas pelos planos $(10\bar{1}0)$ e $(11\bar{2}0)$ apresentam menores E_{sup} , portanto mais estáveis. A incorporação de Mn nas superfícies $(10\bar{1}0)$ e $(11\bar{2}0)$ diminui a E_{sup} e se observa que a energia total aumenta quando os Mn se movem da superfície para o interior dos filmes. Os momentos magnéticos

locais dos Mn são praticamente o mesmo independente da concentração e aumenta quando o Mn se situa mais próximo da superfície. Para concentração 8% a superfície $(10\bar{1}0)$ é AFM e $(11\bar{2}0)$ é FM.

7. Perspectivas Futuras

Quando chegamos ao resultado final de uma pesquisa, descobrimos que existem novas possibilidades e esta descoberta nos faz querer uma continuidade deste estudo, procurando inovar quanto às técnicas e metodologias. Atualmente os Semicondutores Magnéticos Diluídos são materiais bastante estudados, não apenas pelo entendimento das propriedades ferromagnéticas, mas também por serem materiais de interesse tecnológico devida a possibilidade de produção de novos dispositivos spintrônicos. Neste contexto é que pretendemos continuar nossos estudos do $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ aprofundando nas propriedades magnéticas para *bulk* e superfícies, com o programas CRYSTAL09 e o pacote adicional CRYSCOR09 com outros funcionais e com o método perturbativo pós Hartree-Fock denominado Møller-Plesset de segunda ordem (MP2) que permite a exploração das interações de curto alcance ($E \propto r^{-6}$) na correlação eletrônica e calcular o acoplamento ferromagnético. Temos também o interesse de estudar frequências vibracionais com variação de temperatura. Para os modelos de superfície, ampliar o estudo considerando a adsorção de H e -OH.

Referências

- [1] KÖHLER, U.; AS, D.J.; SCHÖTTKER, B.; FREY, T.; LISCHKA, K.; SCHEINER, J.; SHOKHOVETS, S.; GOLDHAHN, R. Optical constants of cubic GaN in the energy range of 1.5–3.7 eV. **Journal Applied Physics**, v.85, n.1, p.404, 1999.
- [2] NAKAMURA, S. InGaN-based violet laser diodes. **Semiconductor Science and Technology**, v.14, n.6, p.R-27, 1999.
- [3] LI, Z. Q.; CHEN, H.; LIU, H. F.; WAN, L.; ZHANG, M. H.; HUANG, Q.; ZHOU, J. M.; YANG, N.; TAO, K.; HAN, Y.J.; LUO, Y. Influence of Si doping on optical characteristics of cubic GaN grown on (001) GaAs substrates. **Applied Physics Letters**, v.76, n.25, p.3765, 2000.
- [4] CHEN, G. D.; SMITH, M.; LIN, J. Y.; JIANG, X. X.; WEI, S. -H.; ASIF KHAN, M.; SUN, C.J. Fundamental optical transitions in GaN. **Applied Physics Letters**, v.68, n.20, p.2784, 1996.
- [5] MONEMAR, B. III-V nitrides-important future electronic materials. **Journal of Materials Science-Materials in Electronics**, v.10, n.4, p.227, 1999.
- [6] JAIN, S. C.; WILLANDER, M.; NARAYAN, J.; VAN OVERSTRAETEN, R. III-nitrides: Growth, characterization, and properties. **Journal Applied Physics**, v.87, n.3, p.965, 2000.
- [7] LIMA, A. P.; TABATA, A.; LEITE, J. R.; KAISER, S.; SCHIKORA, D.; SCHÖTTKER, B.; FREY, T.; AS, D. J.; LISCHKA, K. Growth of cubic InN on InAs (001) by plasma-assisted molecular beam epitaxy. **Journal of Crystal Growth**, v.201/202, p.396, 1999 (1999)
- [8] MUÑOZ, M.; HUANG, Y.S.; POLLAK, F.H. ; YANG, H. Optical constants of cubic GaN/GaAs (001): Experiment and modeling. **Journal Applied Physics**, v.93, n.5, p.2549, 2003.
- [9] STAMPFL, C.; VAN DE WALLE, C. G. Density-functional calculations for III-V nitrides using the local-density approximation and the generalized gradient approximation. **Physical Review B**, v.59, n.8, p.5521, 1999.
- [10] KAWASHIMA, T.; YOSHIKAWA, H.; ADACHI, S.; FUKE, S.; OHTSUKA, K. Optical properties of hexagonal GaN. **Journal Applied Physics**, v.82, n.7, p.3528, 1997.
- [11] LEE, I. H.; LEE, J. J.; KUNG, P.; SANCHEZ, F.J.; RAZEGHI, M. Band-gap narrowing and potential fluctuation in Si-doped GaN. **Applied Physics Letters**, v.74, n.1, p.102, 1999.
- [12] NEUGEBAUER, J. , VAN DE WALLE, C.G. Gallium vacancies and the yellow luminescence in GaN. **Applied Physics Letters**, v.69, n.4, p.503, 1996.

- [13] SCHUBERT, E. F.; GOEPFERT, I. D.; GRIESHABER, W.; REDWING, J.M. Optical properties of Si-doped GaN. **Applied Physics Letters**, v.71, n.7, p.921, 1997.
- [14] YOSHIKAWA, M.; KUNZER, M.; WAGNER, J.; OBLOH, H.; SCHLOTTER, P.; SCHMIDT, R.; HERRES, N.; KAUFMANN, U. Band-gap renormalization and band filling in Si-doped GaN films studied by photoluminescence spectroscopy. **Journal Applied Physics**, v.86, n.8, p.4400, 1999.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] NAKAMURA, S.; PEARTON, S.; FASOL, G. **The Blue Laser Diode: The Complete Story**. 2nd. Ed. Berlin: Springer, 2004.
- [18] NURMIKKOY, A.; GUNSHORZ, R. L. Blue and green semiconductor lasers: a status report. **Semiconductor Science and Technology**, v.12, n.11, p.1337, 1997.
- [19] NAKAMURA, S. InGaN-based violet laser diodes. **Semiconductor Science and Technology**, v.14, n.6, p.R27, 1999.
- [20] GOLDBERG, Y. A. Semiconductor near-ultraviolet photoelectronics. **Semiconductor Science and Technology**, v.14, n.7, p.R41, 1999.
- [21] STRITE, S.; MORKOÇ, H. GaN, AlN, and InN: A review. **Journal of Vacuum Science and Technology B**, v.10, n.4, p.1237,1992.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] PONCE, F. A.; BOUR, D. P. Nitride-based semiconductors for blue and green light-emitting devices. **Nature**, v. 386, p.351, 1997.
- [25] NAKAMURA, S. III-V Nitride based light-emithng devices. **Solid State Communications**, v.102, n.2-3, p.237, 1997.

- [26] MADELUNG, O. **Semiconductors: Data Handbook**. 3rd. Ed. Berlin: Springer, 2004.
- [27] KARCH K.; BECHSTEDT, F. Ab initio lattice dynamics of BN and AnN: Covalente versus ionic forces. **Physical Review B**, v.56, n.12, p.7404, 1997.
- [28] LEITE, D.M.G.; PEREIRA, A.L.J.; DA SILVA, L.F.; DA SILVA, J.H.D. Nanocrystalline GaN and GaN:H films grown by RF-magnetron sputtering. **Brazilian Journal of Physics**, v.36, n.3B, p.978, 2006b.
- [29] NAKAMURA, N.; FURUTA, K.; SHEN, X. Q.; KITAMURA, T.; NAKAMURA, K.; OKUMURA, H. Electrical properties of MBE-grown AlGa_n/GaN HEMT structures by using 4H-SiC (0 0 0 1) vicinal substrates. **Journal of Crystal Growth**, v. 301/302, p.452, 2007.
- [30] KADINSKIA, L.; MERAIA, V.; PAREKHA, A.; RAMERA, J.; ARMOURA E. A.; STALLB, R.; GURARYA, A.; GALYUKOV, A.; MAKAROV, Yu. Computational analysis of GaN/InGa_n deposition in MOCVD vertical rotating disk reactors. **Journal of Crystal Growth**, v. 261, n. 2-3, p.175, 2004.
- [31] DESJONQUÈRES, M. C.; SPANJAARD, D. **Concepts in Surface Science**. Berlin, Springer-Verlag, 1996.
- [32] ABERNATHY, C. R.; MACKENZIE, J.D.; BHARATAN, S. R.; JONES, K. S.; PEARTON, S. J. Growth of In_xGa_{1-x}N and In_xAl_{1-x}N on GaAs metalorganic molecular beam epitaxy. **Journal of Vacuum Science and Technology A**, v. 13, n. 3, p.716, 1995.
- [33] ABERNATHY, C. R.; MACKENZIE, J.D.; DONOVAN, S. M.; REN, F. Dry patterning of InGa_n and InAlN. **Applied Physics Letters**, v.64, n.26, p.3643, 1994.
- [34] VARTULI, C. B.; PEARTON, S. J.; LEE, J. W.; HONG, J.; MACKENZIE, J.D.; ABERNATHY, C.R. ICl/Ar electron cyclotron resonance plasma etching of III-V nitrides. **Applied Physics Letters**, v.69, n.10, p.1426, 1996.
- [35] PELÁ, R. R.; CAETANO, C.; MARQUES, M.; FERREIRA, L. G.; FURTHMÜLLER, J.; TELES, L. K. Accurate band gaps of AlGa_n, InGa_n, and AlInN alloys calculations based on LDA-1/2 approach. **Applied Physics Letters**, v.98, n.15, p.151907, 2011.
- [36] MONROY, E.; GOGNEAU, N.; ENJALBERT, F.; FOSSARD, F.; JALABERT, D.; BELLET-AMALRIC, E.; DANG, L.S.; DAUDIN, B. Molecular-beam epitaxial growth and characterization of quaternary III–nitride compounds. **Journal Applied Physics**, v.94, n.5, p.3121, 2003.
- [37] KNEISSL, M.; TREAT, D. W.; TEEPE, M.; MIYASHITA, N.; JOHNSON, N. M. Continuous-wave operation of ultraviolet InGa_n/InAlGa_n multiple-quantumwell laser diodes. **Applied Physics Letters**, v.82, n.15, p.2386, 2003.

- [38] 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.
- [39] 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.
- [40] PEARTON, S. J.; REN, F.; ABERNATY, C. R. **GaN Processing for Electronics, Sensors and Spintronics**. New York: Springer, 2005.
- [41] LEACH, J. H.; WU, M.; NI, X.; LI, X.; XIE, J.; ÖZGÜR, Ü.; MORKOÇ, H.; PASKOVA, T.; PREBLE, E.; EVANS, K. R.; LU, C.-Z. Carrier velocity in InAlN/AlN/GaN heterostructure field effect transistors on Fe-doped bulk GaN substrates. **Applied Physics Letters**, v.96, n.10, p.1022109, 2010.
- [42] KAWAKAMI, R. K.; JOHNSTON-HALPERIN, E.; CHEN, L. F.; HANSON, M.; GUÉBELS, N.; SPECK, J. S.; GOSSARD, A. C.; AWSCHALOM, D. D. (Ga,Mn)As as a digital ferromagnetic heterostructure. **Applied Physics Letters**, v.77, n.15, p.2379, 2000.
- [43] MUNEKATA, H.; OHNO, H.; MOLNAR, S. von; SEGMÜLLER, A.; CHANG, L. L.; ESAKI, L. Diluted Magnetic III-V Semiconductors. **Physical Review Letters**, v.63, n.17, p.1849, 1989.
- [44] JUNGWIRTH, T.; SINOVA, J.; MASEK, J.; KUCERA, J.; MACDONALD, A. H. Theory of ferromagnetic (III,Mn)V semiconductors. **Reviews of Modern Physics**, v.78, n. 3, p. 809, 2006.
- [45] OHNO, H. Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic. **Science**, v.281, n.5379, p.951, 1998.
- [46] OHNO, Y.; YOUNG, D.K.; BESCHOTEN, B.; MATSUKURA, F.; OHNO, H.; AWSCHALOM, D.D. Electrical spin injection in a ferromagnetic semiconductor heterostructure. **Nature**, v.402, n.6763, p.790, 1999.
- [47] DIETL, T.; OHNO, H.; MATSUKURA, F.; CIBERT, J.; FERRAND, D. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. **Science**, v.287, n.5455, p.1019, 2000.
- [48] KIM, K.-H.; PARK, J.-H.; KIM, B.-D.; KIM, C.-S.; KIM, D.; KIM, H.-J.; IHM, Y.-E. Optimization of GaMnAs Growth in Low Temperature Molecular Beam Epitaxy. **Metals and Materials International**, v. 8, n.2, p. 177, 2002.
- [49] OHNO, H. Properties of ferromagnetic III-V semiconductors. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.200, n.1-3, p.110, 1999.
- [50] DIETL, T. Nitrides as spintronic materials. **Physica Status Solidi B-Basic Research**, v.240, n.2, p.433, 2003.

- [51] LIU, C.; YUN, F.; MORKOC, H. Ferromagnetism of ZnO and GaN: A review. **Journal of Materials Science-Materials in Electronics**, v.16, n.9, p.555, 2005.
- [52] BONANNI, A. Ferromagnetic nitride-based semiconductors doped with transition metals and rare earths. **Semiconductor Science and Technology**, v. 22, p. R-41, 2007.
- [53] DIETL, T. A ten-year perspective on dilute magnetic semiconductors and oxides. **Nature Materials**, v.9, p.965, 2010.
- [54] SOFER, Z.; SEDMIDUBSKY, D.; STEJSKAL, J.; HEJTMANEK, J.; MARYGSKO, M.; JUREK, K.; VACLAVU, M.; HAVRANEK, V.; MACKOVA, A. Growth and characterization of GaN:Mn layers by MOVPE. **Journal of Crystal Growth**, v.310, n.23, p.5025, 2008.
- [55] KRONIK, L.; JAIN, M.; CHELIKOWSKY, J.R. Electronic structure and spin polarization of $Mn_xGa_{1-x}N$. **Physical Review B**, v.66, n.4, p.041203, 2002.
- [56] ZAJAC, M.; GOSK, J.; GRZANKA, E.; KAMINSKA, M. TWARDOWSKI, A. Possible origin of ferromagnetism in $(Ga,Mn)N$. **Journal Applied Physics**, v.93, n.8, p.4715, 2003.
- [57] SHONA, Y.; LEE, S.; JEON, H. C. ; PARK, C. S.; KANGA, T. W.; KIMB, J. S.; KIMB, E.K.; YOON, C. S.; KIMD, Y. The study of structural, optical, and magnetic properties of undoped and p-type GaN implanted with Mn^+ (10 at.%). **Materials Science and Engineering B**, v.146, p. 196, 2008.
- [58] BONANNI, A.; SAWICKI, M.; DEVILLERS, T.; STEFANOWICZ, W.; FAINA, B.; LI, T.; WINKLER, T. E.; SZTENKIEL, D.; NAVARRO-QUEZADA, A.; ROVEZZI, M.; JAKIELA, R.; GROIS, A.; WEGSCHEIDER, M.; JANTSCH, W.; SUFFCZYNSKI, J.; D'ACAPITO, F.; MEINGAST, A.; KOTHLEITNER, G.; DIETL, T. Experimental probing of exchange interactions between localized spins in the dilute magnetic insulator $(Ga,Mn)N$. **Physical Review B**, v.84, p.035206, 2011.
- [59] XIU, X.Q.; ZHANG, R.; LI, B.B.; XIE, Z.L.; CHEN, L.; LIU, B.; HAN, P.; GU, S.L.; SHI, Y.; ZHENG, Y.D. Study of structures and magnetic properties of single crystalline HVPE-GaMnN films. **Journal of Crystal Growth**, v.292, n.2, p.212, 2006.
- [60] STEFANOWICZ, W.; SZTENKIEL, D.; FAINA, B.; GROIS, A.; ROVEZZI, M.; DEVILLERS, T.; D'ACAPITO, F.; NAVARRO-QUEZADA, A.; LI, T.; JAKIELA, R.; SAWICKI, M.; DIETL, T.; BONANNI, A. Structural and paramagnetic properties of dilute $Ga_{1-x}Mn_xN$. **Physical Review B**, v.81, n.23, p.235210, 2010.
- [61] LEITE, D.M.G.; DA SILVA, L.F.; PEREIRA, A.L.J.; DA SILVA, J.H.D. Nanocrystalline $Ga_{1-x}Mn_xN$ films grown by reactive sputtering. **Journal of Crystal Growth**, v.294, n.2, p.309, 2006a.

- [62] LEITE, D.M.G. **Efeitos Estruturais e Ópticos da Incorporação de Mn em Filmes Nanocristalinos de Ga_{1-x}Mn_xN Preparados por Sputtering Reativo.** (Dissertação de Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2007. 93 p.
- [63] LEITE, D.M.G. **Propriedades Estruturais, Ópticas e Magnéticas de Filmes de GaMnN.** (Tese de Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2011. 128 p.
- [64] CATLOW, C. R. A.; GALE, J. D; GRIMES, R. W. Recent computational studies in solid state chemistry. **Journal of Solid State Chemistry**, v.106, n.13, p.13, 1993.
- [65] CEPERLEY, D. M. Microscopic simulations in physics. **Reviews of Modern Physics**, v.71, n. 2, p. S438, 1999.
- [66] MORGON, N. H.; CUSTODIO, R. Teoria do Funcional da Densidade. **Química Nova**, v.18, p.44, 1995.
- [67] GILLAN, M. J. The virtual matter laboratory. **Contemporary Physics**, v. 38, n. 2, p.115, 1997.
- [68] FAZZIO, A.; CANUTO, S.; VIANNA, J. D. **Teoria quântica de moléculas e sólidos:- simulação computacional.** Ed. Livraria da Física, 2004.
- [69] SCHRÖDINGER, E. An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules. **Physical Review**, v. 28, n. 6, p. 1049, 1926.
- [70] HOHENBERG, K.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. B864-B871, 1964.
- [71] KOHN, W.; SHAM, J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133-A1138, 1965.
- [72] OZAKI, T. Continued fraction representation of the Fermi-Dirac function for large-scale electronic structure calculations. **Physical Review B**, v. 75, p. 035123, 2007.
- [73] DIRAC, P. A. M. Note on the exchange phenomena in the Thomas atom. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 26, n. 3, p. 376, 1930.
- [74] THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 23, n. 5, p. 542, 1927.
- [75] Wigner, E. P. On the Interaction of Electrons in Metals. **Physical Review**, v. 46, n. 11, p. 1002, 1934.

[76] PERDEW, J.P.; ZUNGER, A. Self-Interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Physical Review B**, v. 23, n. 10, p. 5048, 1981.

[77] CEPERLEY, D.M.; ALDER, B.J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. **Physical Review Letters**, v. 45, n. 7, p. 566, 1980.

[78] LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colic-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v. 37, n. 2, p. 785, 1988.

[79] VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. **Canadian Journal of Physics**, v. 58, n. 8, p.1200, 1980.

[80] a) DOVESI, R.; SAUNDERS, V. R.; ROETTI, C.; ORLANDO, R.; ZICOVICH-WILSON, C. M.; PASCALE, F.; CIVALLERI, B.; DOLL, K.; HARRISON, N. M.; BUSH, I. J.; D'ARCO, Ph.; LLUNELL, M. CRYSTAL06 User's Manual, University of Torino, Torino, 2006; b) <http://www.crystal.unito.it/Manuals/crystal06.pdf>

[81] TOWLER, M. D.; ZUPAN, A.; CAUSÀ, M. Density functional theory in periodic systems using local Gaussian basis sets. **Computer Physics Communications**, v. 98, n. 1-2, p.181, 1996.

[82] BECKE, A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact Exchange. **Journal of Chemical Physics**, v.98, n.7, p.5648, 1993.

[83] HU, C.-H.; CHONG, D. P. **DFT Applications**. Encyclopedia of Computational Chemistry; Ed. John Wiley & Sons: Chichester, 1998.

[84] MUSCAT, J.; WANDER, A.; HARRISON, N. M. On the prediction of band gaps from hybrid-exchange density functional theory. **Chemical Physics Letters**, v. 342, p. 397. 2001.

[85] EVARESTOV, R. A. **Quantum Chemistry of Solids: The LCAO First Principles Treatment of Crystals**. Berlin, Springer-Verlag.

[86] CANEPA, P.; HANSON, R. M.; UGLIENGO, P.; ALFREDSSON, M. J-ICE: a new Jmol interface for handling and visualizing Crystallographic and Electronics properties. **Journal of Applied Crystallography**, v. 44, p. 225, 2011.

[87] NICOLETI, N.H. **Modelagem Computacional de óxidos da Família das Perovskitas**. (Tese de Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2011. 164 p.

[88] DIAS DA SILVA, J. H.; LEITE, D. M. G.; TABATA, A.; CAVALHEIRO, A. A. Structural and vibrational analysis of nanocrystalline Ga_{1-x}Mn_xN films deposited

by reactive magnetron sputtering. **Journal Applied Physics**, v.102, n.6, p.063526, 2007.

[89] TITOV, A. **Electronic properties of the diluted magnetic semiconductors: Ga_{1-x}Mn_xN, Ga_{1-x}Mn_xAs, Ge_{1-x}Mn_x**. Université Joseph Fourier – Grenoble I. 2006

[90] ANTONOV, V. N.; YARESKO, A. N.; JEPSEN, O. X-ray magnetic dichroism in III-V diluted magnetic semiconductors: First-principles calculations. **Physical Review B**, v. 81, n. 7, p. 075209, 2010.

[91] LEITE, D. M. G.; DA SILVA, J. H. D. The optical absorption edge of nanocrystalline Ga_{1-x}Mn_xN films deposited by reactive sputtering. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 20, p. 055001, 2008.

[92] AHMED, R.; AKBARZADEH, H. FAZEL, -e-A. A first principle study of band structure of III-nitride compounds. **Physica B**, v. 370, n. 1-4, p. 52, 2005.

[93] MONEMAR, B. Fundamental energy gap of GaN from photoluminescence excitation spectra. **Physical Review B**, v. 10, n. 2, p. 679, 1974.

[94] WRIGHT, A. F.; NELSON J. S. Explicit treatment of the gallium 3d electrons in GaN using the plane-wave pseudopotential method. **Physical Review B** v. 50, n. 4, p. 2159, 1994.

[95] BLOOM, S.; HARBEKE, G.; MEIER, E.; ORTENBURGER, I. B. Band Structure and Reflectivity of GaN. **Physica Status Solidi (b)** v. 66, p. 161-168, 1974

[96] MIN, B. J.; CHAN, C. T.; HO, K. M. First-principles total-energy calculation of gallium nitride. **Physical Review B** v. 45, n. 3, p. 1159, 1992.

[97] PAIVA, R. **Propriedades eletrônicas e Magnéticas de Ligas Semicondutoras Magnéticas Diluídas e de Nitretos de Metais de Transição**. (Tese de Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2004. 186p.

[98] XU, Y.-N.; CHING, W. Y. Electronic, optical, and structural properties of some wurtzite crystals. **Physical Review B** v. 48, n. 7, p. 4335, 1993.

[99] SHI, H.; EGLITIS, R. I.; BORSTEL, G. Ab initio calculations of the CaF₂ electronic structure and F centers. **Physical Review B** v. 72, p. 045109, 2005.

[100] TOWLER, M. D.; ALLAN, N. L.; HARRISON, N. M.; SAUNDERS, V. R.; MACKRODT, W. C.; APRÀ, E. Ab initio study of MnO and NiO. **Physical Review B** v. 50, n. 8, p. 5041, 1994.

[101] ALEXANDROV, V. E.; MAIER, J.; EVARESTOV, R. A. Ab initio study of SrFe_xTi_{1-x}O₃: Jahn-Teller distortion and electronic structure. **Physical Review B** v. 77, p. 075111, 2008.

- [102] SCHILFGAARDE, M. van; MRYASOV, O. N. Anomalous exchange interactions in III-V dilute magnetic semiconductors. **Physical Review B** v. 63, p. 233205, 2001.
- [103] SAAL, H.; BREDOW, T.; BINNEWIESA, M. Band gap engineering of ZnO via doping with manganese: effect of Mn clustering. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, p. 3201, 2009.
- [104] LASKOWSKI, R. CHRISTENSEN, N. E.; SANTI, G.; AMBROSCH-DRAXL, C. Ab initio calculations of excitons in GaN. **Physical Review B** v. 72, p. 035204, 2005.
- [105] WANG, H. -Y.; XU, H.; HUANG, T. -T.; DENG, C. -S. Thermodynamics of wurtzite GaN from first-principle calculation. **The European Physical Journal B**, v. 62, p.39, 2008.
- [106] PANDEYY, R.; CAUSA'Z, M.; HARRISON, N. M.; SEELY, M. The high-pressure phase transitions of silicon and gallium nitride: a comparative study of Hartree-Fock and density functional calculations. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 8, n. 22, p. 3993, 1996.
- [107] SANYAL, B.; BENGONE, O.; MIRBT, S. Electronic structure and magnetism of Mn-doped GaN. **Physical Review B** v. 68, p. 205210, 2003.
- [108] POLYAKOV, A. Y.; GOVORKOV, A. V.; SMIRNOV, N. B.; PASHKOVA, N. Y.; THALER, G. T.; OVERBERG, M. E.; FRAZIER, R.; ABERNATHY, C. R.; PEARTON, S.J.; KIM, J.; REN, F. Optical and electrical properties of GaMnN films grown by molecular-beam epitaxy. **Journal of Applied Physics**, v.92, n.9, p.4989, 2002.
- [109] DAS, G. P.; RAO, B. K.; JENA, P.; KAWAZOE, Y. Dilute magnetic III-V semiconductor spintronics materials: A first-principles approach. **Computational Materials Science**, v. 36, p. 84, 2006.
- [110] DALPIAN, G. M.; WEI, S. -H. Transition from ferromagnetism to antiferromagnetism in $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$. **Journal of Applied Physics**, v. 98, p. 083905, 2005.
- [111] KAMINSKI, M.; PODSIADLO, S.; DOMINIK, P.; WOZNIAK, K.; DOBRZYCKI, L.; JAKIELA, R.; BARCZ, A.; PSODA, M.; MIZERA, J.; BACEWICZ, R.; ZAJAC, M.; TWARDOWSKI, A. New Chemical Method of Obtaining Thick $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ Layers: Prospective Spintronic Material. **Chemistry of Materials**, v. 19, p. 3139, 2007.
- [112] THEODOROPOULOU, N. A. ; HEBARD, F.; OVERBERG, M. E.; ABERNATHY, C. R.; PEARTON, S. J.; CHU, S. N. G.; WILSON, R. G. Magnetic and structural properties of Mn-implanted GaN. **Applied Physics Letters**, v.78, n.22, p.3475, 2001.

- [113] OVERBERG, M. E.; ABERNATHY, C. R.; PEARTON, S. J.; THEODOROPOULOU, N. A.; MCCARTHY, T.; HEBARD, A. F. Indication of ferromagnetism in molecular-beam-epitaxy-derived N-type GaMnN. **Applied Physics Letters**, v.79, n.09, p.1312, 2001.
- [114] MURRAY, C. B.; CAGAN, C. R.; BAWENDI, M.G. Self-Organization of CdSe Nanocrystallites into Three-Dimensional Quantum Dot Superlattices. **Science**, v. 270, n. 5240, p. 1335, 1995.
- [115] ALIVISATOS, A. P. Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots. **Science**, v. 271, n. 5251, p. 933, 1996.
- [116] HU, J.; ODOM, T. W.; LIEBER, C. M. Chemistry and Physics in One Dimension: Synthesis and Properties of Nanowires and Nanotubes. **Accounts of chemical research**, v. 32, p. 435, 1999.
- [117] CH POSTMA, H. W.; TEEPEN, T.; YAO, Z.; GRIFONI, M.; DECKKER, C. **Science**, v. 293, n. 5527, p. 76, 2001.
- [118] LAW, M.; KIND, H.; MESSER, B.; KIM, F.; YANG, P. D. A. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 41, n. 13, p. 2405, 2002.
- [119] KOLMAKOV, A.; KLENOV, D. O.; LILACH, Y.; STEMMER, S.; MOSKOVITS, M. Enhanced Gas Sensing by Individual SnO₂ Nanowires and Nanobelts Functionalized with Pd Catalyst Particles. **Nano Letters**, v. 5, n.4, p.667, 2005.
- [120] KUANG, Q.; LAO, C. S.; WANG, Z. L.; XIE, Z. X.; ZHENG, L. S. High-Sensitivity Humidity Sensor Based on a Single SnO₂ Nanowire. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, p. 6070, 2007.
- [121] KOROTCENKOV, G. The role of morphology and crystallographic structure of metal oxides in response of conductometric-type gas sensors. **Materials Science and Engineering R**, v. 61, n. 1-6, p.1, 2008.
- [122] DHAR S.; BRANDT, O.; TRAMPERT, A.; DA WERITZ, L.; FRIEDLAND, K. J.; PLOOG, K. H. Origin of high-temperature ferromagnetism in Ga_{1-x}Mn_xN layers grown on 4H-SiC.0001. by reactive molecular-beam epitaxy. **Applied Physics Letters**, v.82, n.13, p.2077, 2003.
- [123] LEITE, D. M. G.; LI, T.; DEVILLERS, T.; SCHIABER, Z. S.; LISBOA-FILHO, P. N.; DIAS DA SILVA, J. H.; BONANNI, A. Columnar microstructure of nanocrystalline Ga_{1-x}Mn_xN films deposited by reactive sputtering. **Journal of Crystal Growth**, v.327, p.209, 2011.
- [124] SHAGINYAN, L. R.; KIM, Y. J.; HAN, J. G.; BRITUN, N. V.; MUSIL, J.; BELOUSOV, I.V. Novel model for film growth based on surface temperature developing during magnetron sputtering. **Surface and Coatings Technology**, v.202, p.486, 2007.

- [125] PEARTON, S. J.; ALBERNATHY, C. R.; REN, F. **Gallium Nitride Processing for Electronics, Sensors, and Spintronics**, London: Springer-Verlag, 2006.
- [126] AWSCHALOM, D. D.; LOSS, D.; SAMARTH, N. **Semiconductor Spintronics and Quantum Computation**, Berlin: Springer Verlag, 2002.
- [127] LIU, C.; YUN, F.; MORKOÇ, H. J. REVIEW Ferromagnetism of ZnO and GaN: A Review. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 16, p.555, 2005.
- [128] CHAMBERS, S. A. Ferromagnetism in doped thin-film oxide and nitride semiconductors and dielectrics. **Surface Science Reports**, v. 61, p. 345, 2006.
- [129] COEY, J. M. D. Dilute magnetic oxides. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 10, n. 2, p. 83, 2006.
- [130] WANG Q.; SUN, Q.; JENA, P.; KAWAZOE, Y. Antiferromagnetic Coupling Driven by Bond Length Contraction near the Ga_{1-x}Mn_xN Film Surface Phys. **Physical Review Letters**, v. 93, n. 15, p. 155501, 2004.
- [131] WANG Q.; SUN, Q.; JENA, P. Ferromagnetism in Mn-Doped GaN Nanowires. **Physical Review Letters**, v. 95, n. 16, p. 167202, 2005.
- [132] WANG Q.; SUN, Q.; JENA, *Ab initio* study of electronic and magnetic properties of the C-codoped Ga_{1-x}Mn_xN (10 $\bar{1}$ 0) surface. **Physical Review B** v. 75, n. 3, p. 035322, 2007.
- [133] SUN, L.; YAN, F.; GAO, H.; ZHANG, H.; ZENG, Y.; WANG, G.; LI, J. Structure and magnetic characteristics of nonpolar a-plane GaN :Mn films. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 41, n. 16, p. 165004, 2008.
- [134] GROß, A. **Theoretical Surface Science: a microscopic perspective**. Berlin: Springer-Verlag, 2003.
- [135] WULFF, G. Z. **Kristallogr. Mineral.** v. 34, p. 449, 1901.
- [136] PRYWER, J. Kinetic and geometric determination of the growth morphology of bulk crystals: Recent developments. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v. 50, n. 1-3, p. 1, 2005.
- [137] RAMAMOORTHY, M.; VANDERBILT, D.; KING-SIMTH, R. D. First-principles calculations of the energetics of stoichiometric TiO₂ surfaces. **Physical Review B** v. 49, n. 23, p. 16721, 1994.
- [138] KIKUMA, T.; TOMINAGA, K.; FURUTANI, K.; KUSAKA, K.; HANABUSA, T.; MUKAI, T. GaN films deposited by planar magnetron sputtering. **Vacuum**, v. 66, n.3-4, p. 233, 2002.

- [139] KUSAKA, K.; HANABUSA, T.; TOMINAGA, K.; YAMAUCHI, N. J. Effect of substrate temperature on crystal orientation and residual stress in radio frequency sputtered gallium–nitride films. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 22, n. 4, p. 1587, 2004.
- [139] O'CONNOR, C.J.; KOLESNICHESKO, V.; CARPENTER, E.; SANGREGORIO, C.; ZHOU, W.; KUMBHAR, A.; SIMS, J.; AGNOLI, F. **Synthetic Metals**, v.122, p.541, 2001.
- [140] Kittel, C. **Introdução à Física do Estado Sólido**. Guanabara Dois, 1978.
- [141] PRINZ, G. A. Magnetoelctronics. **Science**, v. 282, n. 5394, p. 1660, 1998.
- [142] LIN, Y.; JIANG, D.; LIN, F.; SHI, W.; MA, X. Fe-doped ZnO magnetic semiconductor by mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 436, n. 1-2, p.30 2006.
- [143] GOSK, J.; ZAJAC, M.; WOLOS, A.; KAMINSKA, M.; TWARDOWSKI, A.; GRZEGORY, I.; BOCKOWSKI, M.; POROWSKI, S. Magnetic anisotropy of bulk GaN:Mn single crystals codoped with Mg acceptors. **Physical Review B** v. 71, n. 9, p. 094432, 2005.
- [144] WOLOS, A.; WYSMOLEK, A.; KAMINSKA, M.; TWARDOWSKI, A.; BOCKOWSKI, M.; GRZEGORY, I.; POROWSKI, S.; POTEMSKI, M. Neutral Mn acceptor in bulk GaN in high magnetic fields. **Physical Review B** v. 70, n. 24, p. 245202, 2004.
- [145] IMAMURA, M.; OGATA, K.; TOKUBUCHI, M.; NAKAHARA, M. Magneto-optical Properties of CdMnTe Films on Quartz Glass and Sapphire Substrates in the Transparent, Visible Region. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 30, n. 6, p. 4936, 1994.
- [146] MATSUKURA, F.; OHNO, H.; SHEN, A.; SUGAWARA, Y. Transport properties and origin of ferromagnetism in (Ga,Mn)As. **Physical Review B** v. 57, n. 4, p. 2037, 1998.
- [147] BLUNDELL, S. **Magnetism in Condensed Matter**. Oxford: Oxford University Press, 2004.