



Ministério da
Ciência e Tecnologia



INPE-16584-TDI/1573

SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE NOVOS MATERIAIS ATRAVÉS DA TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

Nilton Souza Dantas

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Erasmo Assumpção de Andrada e Silva, Antônio Ferreira da Silva, e Clas Persson, aprovada em 31 de julho de 2009.

Registro do documento original:

<<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m18@80/2009/07.05.19.31>>

INPE
São José dos Campos
2009

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3945-6911/6923

Fax: (012) 3945-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO:

Presidente:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

Membros:

Dr^a Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr. Haroldo Fraga de Campos Velho - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)

Dr^a Inez Staciarini Batista - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Dr. Ralf Gielow - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Dr. Wilson Yamaguti - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Jefferson Andrade Ancelmo - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Simone A. Del-Ducca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação (SID)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Marilúcia Santos Melo Cid - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Viveca Sant´Ana Lemos - Serviço de Informação e Documentação (SID)



Ministério da
Ciência e Tecnologia



INPE-16584-TDI/1573

SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE NOVOS MATERIAIS ATRAVÉS DA TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

Nilton Souza Dantas

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Erasmo Assumpção de Andrada e Silva, Antônio Ferreira da Silva, e Clas Persson, aprovada em 31 de julho de 2009.

Registro do documento original:

<<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m18@80/2009/07.05.19.31>>

INPE
São José dos Campos
2009

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Dantas, Nilton Souza.

D235Si Simulação computacional de novos materiais através da teoria do funcional da densidade / Nilton Souza Dantas. – São José dos Campos : INPE, 2009.

144 p. ; (INPE-16584-TDI/1573)

Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2009.

Orientadores : Drs. Erasmo Assumpção de Andrada e Silva, Antônio Ferreira da Silva, e Clas Persson.

1. Simulação computacional. 2. Teoria de funcional da densidade. 3. Novos materiais. 4. Estrutura Eletrônica. 5. Propriedades ópticas. I.Título.

CDU 538.915

Copyright © 2009 do MCT/INPE. Nenhuma parte desta publicação pode ser reproduzida, armazenada em um sistema de recuperação, ou transmitida sob qualquer forma ou por qualquer meio, eletrônico, mecânico, fotográfico, reprográfico, de microfilmagem ou outros, sem a permissão escrita do INPE, com exceção de qualquer material fornecido especificamente com o propósito de ser entrado e executado num sistema computacional, para o uso exclusivo do leitor da obra.

Copyright © 2009 by MCT/INPE. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, microfilming, or otherwise, without written permission from INPE, with the exception of any material supplied specifically for the purpose of being entered and executed on a computer system, for exclusive use of the reader of the work.


**Aprovado (a) pela Banca Examinadora
em cumprimento ao requisito exigido para
obtenção do Título de Doutor(a) em
ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e
Sensores**

Dra. Lara Kuhl Teles



Presidente / Convidada / ITA / São José dos Campos - SP

Dr. Erasmo A. de Andrada e Silva



Orientador(a) / INPE / SJCampos - SP

Dr. Antônio Ferreira da Silva



Orientador(a) / UFBA / Salvador - BA

Dr. Enzo Granato



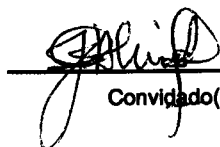
Membro da Banca / INPE / SJCampos - SP

Dr. Paulo Motisuke



Membro da Banca / INPE / SJCampos - SP

Dr. Jailton Souza de Almeida



Convidado(a) / UFBA / Salvador - BA

Aluno (a): Nilton Souza Dantas

São José dos Campos, 31 de julho de 2009

“A vida será mais complicada se você possuir uma curiosidade ativa, além de aumentarem as chances de você entrar em apuros, mas será mais divertida”.

EDWARD SPEYER
em *“Seis Caminhos a Partir de Newton”*, 1994

Para Carla e minha mãe Maria (in memoriam).

AGRADECIMENTOS

Inicialmente, quero expressar meus sinceros agradecimentos a duas pessoas que foram vitais para a consecução deste trabalho:

Ao meu orientador, Dr. Clas Persson, que apesar da distância que nos separa (aproximadamente 10000 Km entre Brasil e Suécia), sempre esteve presente em todos os momentos importantes da execução deste trabalho. Caro Dr. Persson, a sua dedicação à pesquisa, aos seus orientandos, a sua atenção e consideração aos seus colaboradores e o seu comprometimento com a ética no trabalho científico são contagiantes. Nesse sentido, meu trabalho no Royal Institute of Technology (KTH) em Estocolmo, sob sua supervisão, me acrescentou lições para toda a vida.

Ao Dr. Jailton Souza de Almeida, com quem aprendi os primeiros passos no uso dos softwares WIEN2k e VASP, e tive a oportunidade de discutir e aprender muito sobre física de estado sólido. Sou grato ao Dr. Jailton também pela sua imensa generosidade em compartilhar conhecimentos, ideias e experiências.

Obviamente não posso esquecer o inquestionável suporte de minha adorada esposa Carla, sem a qual nada disso seria possível. Muito obrigado pela confiança, pela paciência, por tudo (principalmente pela correção ortográfica).

Agradeço aos meus outros orientadores, Dr. Erasmo A. de A. e Silva, pela orientação e ao Dr. Antônio F. da Silva pela orientação e pelo suporte material na aquisição dos computadores e dos softwares usados neste trabalho.

Agradeço à turma do Laboratório de Propriedades Ópticas (LaPO) do Instituto de Física da UFBA (onde a maior parte deste trabalho foi realizada), capitaneado pelos Dr's Iuri M. Pêpe, Denis G.F. David e Dr. Antônio F. da Silva, especialmente aos amigos Dr. Paulo Farias (PC) e Tiago Fróes, pelo suporte nesses quatro anos de trabalho e convivência, em muitos momentos bastante divertida.

Agradeço também aos colegas da Pós-Graduação do curso de Engenharia e Tecnologia Espaciais com quem convivi, especialmente a Ricardo, Edward, Willian, Beatriz e Emílio, e também a Stela M. Teixeira e Felício M. Costa da Informática e à secretária do Laboratorio Associado de Sensores e Materias (LAS), Eliana M. C. Martins. Muito obrigado pela acolhida e pela amizade.

Agradeço aos professores do LAS-INPE.

Agradeço ao INPE por ter me aceitado, como aluno, na Pós-Graduação em Engenharia e

Tecnologia Espaciais e à Universidade Estadual de Feira de Santana por ter me liberado para realizar o Doutorado.

Este trabalho foi parcialmente financiado pelas seguintes agências de fomento: Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB), Swedish Institute (SI), Swedish Foundation for International Cooperation in Research and Higher Education (STINT), Swedish Research Council (VR). Os computadores usados na pesquisa no LaPO foram financiados com recursos da Rede Multi-Institucional em Materiais Avançados e Nanotecnologia REMAN/CNPq. Parte do trabalho foi feita no Royal Institute of Technology (KTH) (Estocolmo, Suécia), com recursos do Centre for Parallel Computers (PDC) e do Swedish Infrastructure for Computing (SNIC).

RESUMO

Esta tese apresenta os resultados da simulação computacional de diversos materiais semicondutores usando métodos derivados da Teoria do Funcional da Densidade, baseados em expansão de Ondas Planas Aumentadas e Linearizadas (LAPW) com cálculo do potencial cristalino real (FP). O funcional de correlação e troca pode ser tratado tanto pelo método da Aproximação da Densidade Local (LDA) ou pela Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA). Os produtos desse trabalho são apresentados em cinco artigos anexos, dos quais quatro foram publicados em periódicos internacionais e um está em preparação para ser submetido a publicação. O primeiro artigo apresenta um estudo nos limites (*band-edges*) das bandas de condução (BC) e valência (BV) de calcogenetos de chumbo PbY e estanho SnY ($Y = S, Se, \text{ and } Te$). Os principais resultados mostrados nesse trabalho são: (1) SnY são semicondutores de *gap* zero $E_g = 0$ se a interação spin-órbita (SO) for excluída dos cálculos. Isso acontece porque a BC e a BV se cruzam ao longo da linha $Q \equiv LW$. (2) Incluindo a interação SO, o cruzamento desaparece e surge um *gap* direto ao longo da linha Q , distante do ponto L . Dessa forma, o *gap* fundamental E_g em SnY é induzido por interação SO e a energia de *gap* é de $E_g \approx 0.2-0.3$ eV. No ponto L a BC tem simetria L_4^+ e a BV é anti-simétrica L_4^- , por essa razão, o coeficiente de pressão $\partial E_g / \partial p$ no ponto L é positivo. (3) PbY tem *gap* direto no ponto L quando a interação SO é incluída e também quando é excluída. Em contraste ao que acontece no SnY , a interação SO diminui a energia do *gap* no PbY . (4) Incluindo a interação SO o LDA fornece simetria incorreta, tanto para BV quanto para BC no ponto L ; o BC tem simetria L_4^+ e o BV tem simetria L_4^- . Contudo, um pequeno incremento no volume da célula unitária corrige a falha do LDA, produzindo o BCM anti-simétrico e um BVM simétrico, e por essa razão, o coeficiente de pressão $\partial E_g / \partial p$ passa a ser negativo, em concordância com resultados experimentais. (5) Apesar de PbY e SnY terem diferentes comportamentos nos limites da BC e BV em seus respectivos parâmetros de rede no equilíbrio, a mudança que ocorre nesses limites com respeito ao volume da célula unitária é qualitativamente a mesma em todos os seis calcogenetos estudados. (6) Por fim, na discussão da simetria nos limites da banda é importante estabelecer sem ambiguidade a origem do sistema de coordenadas na célula unitária; um deslocamento de $(a/2, 0, 0)$ muda o rótulo $L_4^+ \iff L_4^-$ das representações irredutíveis. O segundo artigo descreve a investigação da resposta óptica linear de ligas de $Pb_{1-x}Sn_xTe$ em termos da função dielétrica complexa $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$. As partes real e imaginária da função dielétrica de uma liga do material $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($x = 0,00; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1,00$) foram comparadas com dados experimentais de elipsometria de amostras de concentração de Sn semelhantes, crescidas através de epitaxia de feixe molecular (MBE) em substratos de BF_2 com áreas de 15×15 mm². Os resultados teóricos mostraram boa concordância com os dados experimentais. O perfil geral das curvas é muito semelhante nos dois casos e também há concordância no deslocamento dos picos de absorção devido a mudança na concentração de Sn. No terceiro artigo, a densidade de estados, a estrutura de banda e a função dielétrica de tri-iodeto de bismuto BiI_3 e antimônio SbI_3 foram investigadas teoricamente. Foi encontrado que a interação SO tem importante efeito na energia de *gap* e na dispersão das bandas de ambos os materiais BiI_3 e SbI_3 . A função dielétrica do BiI_3 foi comparada com dados experimentais disponíveis na

literatura, enquanto que para o SbI_3 , até onde se sabe, não há dados experimentais disponíveis. A energia de *gap* encontrada para ambos os materiais varia entre $1.82 < E_g < 1.92$ eV. O quarto artigo apresenta o resultado de cálculos da estrutura de banda, densidade de estados e função dielétrica do nitreto de tálio, TlN e do nitreto de alumínio, AlN , ambos nas fases *wurtzite* WZ e *zinc-blende* ZB. Como já é bem conhecido, o LDA subestima o *gap* em aproximadamente 40 – 50%, de modo que, no caso do AlN , ele foi corrigido para ficar compatível com o valor experimental usando o método proposto por Bechstedt e Del Sole. As constantes de rede e a constante dielétrica para o AlN mostram boa concordância com dados experimentais, enquanto que para o TlN , não há resultados experimentais conhecidos. Os resultados de densidade de estados, estrutura de banda e função dielétrica do TlN sugerem um comportamento metálico, com a energia de *gap* muito pequena, $E_g \approx 0$. O quinto artigo apresenta uma proposta para um novo material semiconductor baseado em liga ternária de $\text{Al}_{1-x}\text{Tl}_x\text{N}$. Foram feitos cálculos baseados em primeiros princípios da fase ZB para estudar propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas desse hipotético material. Foi encontrado que a constante de rede varia linearmente com a concentração de tálio, obedecendo a lei de Vegard. A energia de *gap* se estende do ultravioleta até o infravermelho com o aumento da concentração de tálio, o que, a princípio, torna o material interessante para aplicações em dispositivos ópticos operando na região do infravermelho, dentre outras aplicações.

COMPUTATIONAL SIMULATION OF NEW MATERIALS USING DENSITY FUNCTIONAL THEORY

ABSTRACT

This Thesis presents the results of computer simulations of the different semiconductor materials using Density Functional Theory (DFT) based methods. The wave functions of Kohn-Sham equation are expressed in terms of Linearized Augmented Plane Waves (LAPW) basis set and there is no shape approximation for the potential (full potential - FP). The exchange-correlation potential was treated within the Local Density Approximation (LDA) and Generalized Gradient Approximation (GGA). The results are presented in a collection of five papers, of which four papers were published in international scientific journals and the last one is in preparation. The first paper presents the electronic band-edges of lead chalcogenides PbY and tin chalcogenides SnY ($Y = S, Se, \text{ and } Te$). The highlight results are: (1) SnY are zero-gap semiconductors $E_g = 0$ if the spin-orbit (SO) interaction is excluded. The reason for this is that the conduction band (CB) and the valence band (VB) cross along the $Q \equiv LW$ line. (2) Including the SO interaction splits this crossing and creates a direct gap along the Q -line, thus away from the L symmetry point. Hence, the fundamental band gap E_g in SnY is induced by the SO interaction and the energy gap is rather small $E_g \approx 0.2-0.3$ eV. At the L -point, the CB state has symmetric L_4^+ and the VB state is antisymmetric L_4^- , thereby the L -point pressure coefficient $\partial E_g/\partial p$ is a positive quantity. (3) PbY have a direct band gap at the L -point both when SO coupling is excluded and included. In contrast to SnY , the SO interaction decreases the gap energy in PbY . (4) Including the SO interaction, the LDA yields incorrect symmetries of the band-edge states at the L -point; the CB state has L_4^+ and the VB state has L_4^- symmetry. However, a small increase of the cell volume corrects this LDA failure, producing an antisymmetric CB state and a symmetric VB state, and thereby also yields the characteristic negative pressure coefficient $\partial E_g/\partial p$ in agreement with experimental findings. (5) Although PbY and SnY have different band-edge physics at their respective equilibrium lattice constants, the change of the band-edges with respect to cell volume is qualitatively the same for all six chalcogenides. (6) Finally, in the discussion of the symmetry of the band edges, it is important to clearly state the chosen unit cell origin; a shift by $(a/2, 0, 0)$ changes the labeling $L_4^+ \iff L_4^-$ of the irreducible representations. The second paper shows the investigation of linear optical response of $Pb_{1-x}Sn_xTe$ alloys in terms of the complex dielectric function $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$. The real and imaginary parts of dielectric function of $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($x = 0, 0,0; 0,25; 0,50; 0,75$ and $1,00$) were compared with experimental measurements of elipsometry of five samples of $Pb_{1-x}Sn_xTe$ (with the same x) grown through molecular beam epitaxy on BF_2 substrates with an area of $15 \times 15 mm^2$. In the third paper the electronic structure and dielectric functions of bismuth tri-iodide, BiI_3 , and antimony tri-iodide, SbI_3 , are investigated theoretically by means of FPLAPW method. It was found out that the spin-orbit (SO) coupling has strong effect on the band gap and on the electronic structure of both BiI_3 and SbI_3 . The calculated dielectric function was compared with experimental data whenever it is possible. For both materials the band gap energies are in a range $1.82 < E_g < 1.92$ eV. The fourth paper presents calculations of the band structure, density of states and the real and imaginary parts of the dielectric functions in TiN and AlN compounds, both for wurtzite and zinc-blende polytypes. It is well known that the LDA underestimates the band gap about 40 – 50%, so the energy gap of AlN was corrected using a quasi-particle method proposed by Bechstedt

and Del Sole. The lattice constant and dielectric constant for AlN are in good agreement with experimental values while for TlN there is no experimental data. The density of states, the band structure and the dielectric function of the TlN compound suggest a metallic behavior with a band gap close to ≈ 0 . The fifth paper presents a propose for a new ternary semiconducting $\text{Al}_{1-x}\text{Tl}_x\text{N}$ alloy as new material for optoelectronic applications. Calculations of the zinc-blende phase have been performed of study structural, electronic and optical properties of the theoretically designed thallium-aluminum based nitride alloys. It was found out that the lattice constants vary linearly with thallium composition whereas the band gap and absorption edge span from ultraviolet to infrared energy region by increasing thallium content which make the predicted material interesting for infrared optical devices among other technological applications.

SUMÁRIO

Pág.

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

LISTA DE SÍMBOLOS

1 INTRODUÇÃO	29
1.1 Introdução ao estado da arte em simulação de materiais	29
1.2 Objetivos	31
1.2.1 Gerais	31
1.2.2 Específicos	31
1.3 Contribuições	32
1.4 Motivações	32
1.4.1 Calcogenetos de chumbo e estanho	32
1.4.2 Iodetos de bismuto e antimônio	35
1.4.3 Nitreto de tálio	35
1.5 Organização da tese	37
2 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE - UMA ALTERNATIVA PARA TRATAR O PROBLEMA DE MUITOS CORPOS	39
2.1 Introdução	39
2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer	39
2.3 Aproximação do campo médio	40
2.4 Teoria do funcional da densidade	40
2.4.1 A equação de Kohn-Sham	41
2.5 O funcional de correlação e troca	42
3 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL - O LABORATÓRIO VIRTUAL	45
3.1 Introdução	45
3.2 O método do potencial real e ondas planas aumentadas e linearizadas	45
3.3 O pacote computacional WIEN2k	49
3.3.1 A base APW+lo	50
3.4 O método Projector Augmented Wave	51

4	TEORIA DE GRUPOS E BANDAS DE ENERGIA	53
4.1	Introdução	53
4.2	Definição de grupo	54
4.3	Definições básicas	54
4.4	Representações irredutíveis	55
4.5	Propriedades das representações irredutíveis	56
4.5.1	Consequências do teorema da ortogonalidade	57
4.6	Grupos de simetria	57
4.7	Grupo de simetria espacial	58
4.8	Estrutura cristalina e grupo espacial dos compostos PbY e SnY	59
5	PROPRIEDADES ÓPTICAS	63
5.1	Introdução	63
5.2	Transição interbandas e função dielétrica	63
5.2.1	Transição interbandas e representações irredutíveis	64
5.2.2	A função resposta óptica do sistema	64
5.2.3	Função dielétrica e geometria da rede	66
6	RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO	69
6.1	Propriedades eletrônicas nos limites da banda de valência e condução de PbY e SnY ($Y = S, Se$ e Te)	69
6.1.1	Introdução	69
6.1.2	Método computacional	69
6.1.3	Estrutura de bandas de energia e densidade de estado	70
6.1.4	Estudo das simetrias das funções de onda no MBV e MBC	71
6.1.5	Estudo do <i>gap</i> versus pressão	73
6.2	Modelando um novo material semiconductor - $Al_{1-x}Tl_xN$	74
6.2.1	Introdução	74
6.2.2	Método computacional	75
6.2.3	Comportamento da constante de rede	76
6.2.4	Densidade de estado e função dielétrica	77
6.3	Propriedades opto-eletrônicas de BiI_3 e Sb_3	78
6.3.1	Introdução	78
6.3.2	Metodo computacional	78
6.3.3	Estrutura de bandas e densidade de estado	79
6.3.4	Função dielétrica	83
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS	85

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87
9 ANEXO A - ARTIGO I	95
10 ANEXO B - ARTIGO II	107
11 ANEXO A - ARTIGO III	113
12 ANEXO A - ARTIGO IV	129
13 ANEXO A - ARTIGO V	141

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
1.1 Célula cúbica de PbTe (esquerda) e SnSe (direita) na geometria CFC. Figura gerada com auxílio do software XCrysDen (KOKALJ, 2003).	34
1.2 Inversão da simetria da banda em $Pb_{1-x}Sn_xTe$, adaptado da Ref. (DIMMOCK et al., 1966).	35
1.3 Célula cúbica de AlN na geometria <i>zinc-blende</i> (esquerda) e AlN na geometria <i>wurtzite</i> (direita). Figura gerada com auxílio do software XCrysDen (KOKALJ, 2003).	36
3.1 Célula unitária com dois átomos dividida em duas regiões: esfera <i>muffin-tin</i> , <i>MT</i> , e região intersticial, <i>I</i>	46
3.2 Busca numérica das raízes da equação secular $ H - ES = 0$ pelo método APW. Figura retirada da Ref. (SCHWARZ et al., 2002)	48
4.1 Célula primitiva (esquerda) do compostos $Pb(Sn)Y$ ($Y = S, Se$ e Te) e sua PZB (direita). A célula primitiva é formada pela interpenetração de duas redes CFC, e cada átomo está ligado aos seis primeiros vizinhos, formando uma estrutura espacial chamada octaedro. Figura gerada com auxílio do software XCrysDen (KOKALJ, 2003).	59
5.1 Parte imaginária da função dielétrica de calcogenetos de chumbo e estanho, calculadas através da Eq. (5.7) usando o software WIEN2k(BLAHA et al.,). Na figura pode ser visto que os picos de absorção mais forte se deslocam, na direção de baixas energias, na seguinte ordem: $SnSe > SnS > PbSe > PbS > PbTe > SnTe$	65
5.2 Parte real da função dielétrica de calcogenetos de chumbo e estanho, calculadas através da Eq.(5.8) usando o software WIEN2k(BLAHA et al.,).	66
5.3 Funções absorção óptica de calcogenetos de chumbo e estanho, calculadas através da Eq.(5.7) usando o software WIEN2k(BLAHA et al.,).	67
6.1 Estrutura de banda eletrônica de PbY and SnY ($Y = S, Se,$ and Te) calculada com FP-LAPW/LDA, interação SO e com constantes de rede experimentais. O zero no eixo de energia corresponde ao MBV.	70
6.2 Densidade de estados de PbY and SnY ($Y = S, Se,$ and Te) calculada com FP-LAPW/LDA, interação SO e com constantes de rede experimentais. O zero no eixo de energia corresponde ao MBV.	71

6.3	Estrutura de bandas de energia do PbSe a) e b) e do SnSe c) e d). As Figs. a) e c) mostram o resultado sem inclusão da interação SO e as Figs. b) e d) mostram o resultado com inclusão da interação SO.	72
6.4	Estrutura de bandas de energia do PbSe a) e b) e do SnSe c) e d). As Figs. a) e c) mostram o resultado sem inclusão da interação SO e as Figs. b) e d) mostram o resultado com inclusão da interação SO.	74
6.5	Detalhe da estrutura de bandas de energia do SnSe calculada com constante de rede de 6,4 Å - veja explicação no texto.	74
6.6	Varição da energia do <i>gap</i> em III-Nitreto em função do número atômico do metal.	75
6.7	Varição da constante de rede com a concentração de tálio na liga.	77
6.8	Densidade de estados para várias concentrações, x , de tálio na liga. O zero está no topo da banda de valência	77
6.9	Parte imaginária da função dielétrica para várias concentrações, x , de tálio na liga.	78
6.10	Estrutura de bandas de energia do BiI ₃ sem a) e com b) interação SO.	80
6.11	Estrutura de bandas de energia do SbI ₃ sem a) e com b) interação SO.	80
6.12	Detalhes da estrutura de bandas de energia do BiI ₃ sem a) e com b) interação SO.	81
6.13	Detalhes da estrutura de bandas de energia do SbI ₃ sem a) e com b) interação SO.	82
6.14	Densidade de estado de BiI ₃ sem a) e com interação SO b).	82
6.15	Densidade de estado de SbI ₃ sem a) e com interação SO b).	83
6.16	Função dielétrica de BiI ₃ . O painel superior mostra a parte real da função perpendicular a) e da função paralela b). O painel inferior mostra a parte imaginária da função perpendicular c) e da função paralela d.)	84
6.17	Função dielétrica de SbI ₃ . A parte real das funções perpendicular e paralela é mostrada em a) e a parte imaginária das mesmas funções é mostrada em b).	84

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
<p>1.1 Algumas propriedades de PbY ($Y = S, Se$ e Te) e $SnTe$ na geometria CFC. Para SnS e $SnSe$ a célula unitária é ortorrômbica. Os dados foram compilados de (MADELUNG, 1996): E_g é o <i>gap</i> fundamental (os valores entre parênteses mostram a temperatura da medida em K), $\frac{\partial E_g}{\partial p}$ é o coeficiente de pressão, e $\frac{\partial E_g}{\partial T}$ é o coeficiente de temperatura, m_c é a massa efetiva do elétron na banda de condução (m_0 é a massa do elétron livre), m_v é a massa efetiva do buraco na banda de valência, $\varepsilon(0)$ é a constante dielétrica estática e μ é a mobilidade dos portadores de carga. (1) Média geométrica. (2) Média Aritmética. (3) Da Ref. (NIMTZ; SCHLICHT, 1983).</p>	34
<p>1.2 Algumas propriedades dos semicondutores III-Nitretos. [1] compilado de (RUMYANTSEV et al., 2001); [2] compilado de (GOLDBERG, 2001); [3] compilado de (BOUGROV et al., 2001); [4] compilado de (ZUBRILOV, 2001); [5] compilado de (SILVA et al., 2005).</p>	36
<p>4.1 Tabela de caracteres do ponto Γ na estrutura CFC. O grupo pontual é O_h, o qual tem 48 operações de simetria divididas em 10 classes. Essa tabela reproduz os dados da tabela 87, página 103 em Koster <i>et al</i> (KOSTER et al., 1963) e da tabela 71.4, página 641 em Altmann <i>et al</i> (ALTMANN; HERZIG, 1994). A primeira linha mostra as 10 classes e a primeira coluna mostra os rótulos que representam as funções de onda no ponto Γ. As 10 classes conjugadas de O_h são: indentidade E, 8 rotações de 120°, 3 rotações de 180°, 6 rotações de 90°, 6 rotações de 180°, inversão I, 8 rotações de 120°, seguidas de inversão, 3 rotações de 180° seguidas de inversão, 6 rotações de 90° seguidas de inversão e 6 rotações de 180° seguidas de inversão. O sinal + indica função par e o sinal – indica função ímpar.</p>	60
<p>4.2 Tabela de caracteres do ponto L na estrutura CFC. O grupo pontual é D_{3d}, o qual tem 12 operações de simetria divididas em 6 classes. Essa tabela reproduz os dados da tabela 87, página 103 em Koster <i>et al</i> (KOSTER et al., 1963) e da tabela 71.4, página 641 em Altmann <i>et al</i> (ALTMANN; HERZIG, 1994). A primeira linha mostra as 6 classes e a primeira coluna mostra os rótulos que representam as funções de onda no ponto L. As 6 classes conjugadas de D_{3d} são: indentidade E, 2 rotações de 120°, 3 rotações de 180° inversão I, 2 rotações de 120°, seguidas de inversão, 3 rotações de 180° seguidas de inversão. O sinal + indica função par e o sinal – indica função ímpar.</p>	61

6.1	Constantes de rede otimizadas $a_{(LDA)}$ em unidades de Ångstrom.	69
6.2	<i>Gap</i> calculado no ponto Γ (sem SO) e no ponto A (com SO) em BiI_3 e SbI_3 . A tabela mostra ainda a redução no <i>gap</i> devido a introdução da interação SO e a subestimação no <i>gap</i> devido ao GGA - comparação do valor experimental com o <i>gap</i> no ponto A . O valor experimental foi obtido por experimento de fotoacústica (DANTAS et al.,)	79
6.3	Comparação do <i>gap</i> direto calculado nos pontos Γ e A (com SO) em BiI_3 e SbI_3 . A tabela mostra ainda o <i>gap</i> indireto calculado entre os pontos Γ e A . .	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APW	–	<i>Augmented Plane Waves</i>
A-Calcogenteos	–	Combinação de elementos da coluna A com os calcogênios
A-Nitretos ou A-N	–	Combinação de elementos da coluna A com o nitrogênio
BC	–	Banda de Condução
BV	–	Banda de Valência
CPU	–	<i>Central Processing Unit</i>
DFT	–	<i>Density Functional Theory</i>
CFC	–	Cúbica de Face Centrada
FP-LAPW	–	<i>Full Potential Linearized Augmented Plane Waves</i>
GAMESS	–	<i>General Atomic and Molecular Electronic Structure System</i>
GGA	–	<i>Generalized Gradient Approximation</i>
LAPW	–	<i>Linearized Augmented Plane Waves</i>
LDA	–	<i>Local Density Approximation</i>
LO	–	<i>Local Orbital</i> usado na base LAPW+LO
<i>lo</i>	–	Orbital local usado na base APW+lo
MBC	–	Mínimo da banda de condução
MBE	–	<i>Molecular Beam Epitaxy</i>
MBV	–	Máximo da banda de valência
MT	–	<i>Muffin-tin</i>
PZB	–	Primeira zona de Brillouin
RI	–	Representação Irreduzível
SIESTA	–	<i>Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms</i>
VASP	–	<i>Viena Ab Initio Simulation Package</i>
WZ	–	<i>wurtzite phase</i>
ZB	–	<i>zinc-blende phase</i>
ZBI	–	Zona de Brillouin irreduzível

LISTA DE SÍMBOLOS

\mathbf{v}	–	Vetor genérico
E_g	–	Energia do <i>gap</i>
h	–	Constante de Planck
\hbar	–	$\frac{h}{2\pi}$
eV	–	Unidade de energia em elétron-volt
GPa	–	Unidade de pressão em Giga Pascal
K	–	Temperatura absoluta Kelvin
Z	–	Número de elétrons
N	–	Número de átomos
V_{ef}	–	Potencial efetivo de atração íon-elétron
m_c	–	Massa efetiva do elétron na banda de condução
m_0	–	Massa do elétron livre
m_v	–	Massa efetiva do buraco na banda de valência
$Tr(M)$	–	Traço da matriz M
\mathbf{r}_i	–	Vetor posição do i -ésimo elétron
\mathbf{r}_α	–	Vetor posição do α -ésimo núcleo
R_α	–	Raio <i>muffin-tin</i> do α -ésimo átomo
$\varepsilon(0) \equiv \varepsilon_0$	–	Constante dielétrica estática
μ	–	Mobilidade dos portadores de carga
$\hbar = m_0 = 4\pi\varepsilon_0 = 1$	–	Unidades atômicas
$\frac{\partial}{\partial i}$	–	Operador derivada parcial em relação a variável i
$\nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$	–	Operador Laplaciano em coordenadas cartesianas
$\frac{\partial E_g}{\partial p}$	–	Coefficiente de pressão
$\frac{\partial E_g}{\partial T}$	–	Coefficiente de temperatura

1 INTRODUÇÃO

1.1 Introdução ao estado da arte em simulação de materiais

Passados mais de 40 anos da publicação do artigo de Hohenberg e Kohn (1964) ([HOHENBERG; KOHN, 1964](#)), no qual anunciaram a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), os métodos de cálculos baseados na equação de Kohn-Sham ([KOHN; SHAM, 1965](#)) se tornaram muito populares nas áreas de Física e Química de Materiais.

O barateamento no custo de aquisição dos computadores, juntamente com o desenvolvimento de tecnologias de redes de comunicação de alta velocidade e de novos métodos de paralelização de algoritmos, têm fomentado o surgimento de diversos pacotes computacionais que implementam soluções da equação de Kohn-Sham. SIESTA, Gaussian, GAMESS, VASP, WIEN2k, ABINIT e Exciting! são algumas das siglas que representam a miríade de pacotes disponíveis atualmente para cálculo de propriedades de materiais cristalinos e moleculares. Alguns softwares implementam soluções para a equação de Kohn-Sham ou dela derivadas e outros acrescentam soluções baseadas nos métodos derivados da abordagem de Hartree-Fock.

De modo geral, cada vez que se implementa uma solução numérica da equação de Kohn-Sham ou de Schrödinger, é necessário decidir sobre duas questões importantes: 1) como tratar o potencial do meio cristalino e 2) como escolher as funções de onda que servirão de base para solução do problema. No caso da abordagem via DFT, existe ainda o problema adicional de decidir como tratar o potencial de correlação e troca, cuja solução exata, se existe, até o momento é desconhecida.

Com relação ao problema do potencial de interação do meio, as soluções mais importantes podem ser divididas em dois grupos: 1) as que criam um potencial fictício, que representa o potencial efetivo do caroço atômico agindo sobre os elétrons de valência (técnica do Pseudo Potencial ([PHILLIPS; KLEINMAN, 1959](#)), ([AUSTIN et al., 1962](#))) e 2) as que calculam o potencial real do átomo sem assumir nenhuma aproximação (*Full Potential* - FP). A ideia de pseudo potencial se baseia na percepção de que nem todos os elétrons do átomo participam das ligações químicas na formação do material. Então, é possível dividir os elétrons em dois grupos: 1) os que estão fortemente ligados ao núcleo atômico e junto com ele formam um caroço de carga positiva (*core*) e 2) aqueles que estão fracamente ligados e participam das ligações químicas e da maioria dos eventos opto-eletrônicos, tais como as transições eletrônicas de baixa energia, corrente elétrica etc. Estes elétrons são chamados de elétrons de valência. De fato, os elétrons do *core*, firmemente ligados, se comportam como elétrons num átomo isolado, já os elétrons de valência são quase livres - essa afirma-

ção é tanto mais verdadeira em materiais onde ocorrem ligações químicas covalentes, e por isto, participam das ligações e são responsáveis pelas propriedades eletrônicas e ópticas dos materiais. O caroço de carga positiva resulta em um potencial efetivo que atua sobre os elétrons de valência. Assim, o pseudo potencial pode ser escolhido de forma conveniente, de preferência um potencial suave que evite as fortes oscilações que ocorrem no caso real próximo ao núcleo. Essa escolha tem uma consequência importante: as técnicas usadas para resolver a equação de Kohn-Sham são muito similares aquelas usadas na equação de Schrödinger, ou seja, a função de onda é descrita a partir de um conjunto de funções base, ϕ_i^b ,

$$\phi_{\mathbf{k}} = \sum_i^S c_i^{\mathbf{k}} \phi_i^b, \quad (1.1)$$

onde \mathbf{k} é o vetor do espaço recíproco, S é o limite superior da expansão e b é a base escolhida. Em princípio, a dimensão da base seria infinita, o que certamente, inviabilizaria o cálculo. A escolha de um pseudo potencial adequado permite representar os elétrons de valência com funções mais suaves e, conseqüentemente, a escolha de um valor de S razoavelmente pequeno.

No caso dos métodos que usam o cálculo do potencial real, pode-se tirar partido da periodicidade da rede cristalina e expandir o potencial em uma base adequada. Como sempre ocorre nestes casos, as duas abordagens tem seus prós e contras. O métodos baseados em pseudo potenciais são muito mais rápidos, consumindo bem menos recursos computacionais e permitem tratar sistemas com maior número de átomos, mas não são os mais indicados se o objetivo for estudar os níveis de energia mais profundos da eletrosfera, por exemplo. Quanto a confiabilidade dos resultados obtidos, os dois tipos são compatíveis e quando o alvo é o estudo das propriedades eletrônicas, praticamente não há diferença entre qual método usar. Contudo, a escolha sobre qual software usar depende também de outras variáveis não técnicas, como por exemplo: 1) a cultura e a experiência do grupo de pesquisa com determinado software; 2) o preço do software, pois nem todos são gratuitos e 3) as funcionalidades disponíveis no pacote de software.

O pacote computacional WIEN2k ([BLAHA et al.](#),), usado nesse trabalho, é uma das mais importantes aplicações que implementa soluções baseadas na equação de Kohn-Sham. O WIEN2k usa uma base de funções conhecida como Ondas Planas Linearizadas e Aumentadas (LAPW) ([ANDERSEN, 1975](#)) e não faz qualquer aproximação do potencial atômico (FP-LAPW). Além do cálculo de autovetores e autoenergias o WIEN2k traz diversos aplicativos complementares que permitem determinar diversas propriedades do material em

estudo, tais como, a densidade de estados, a estrutura de bandas de energia, as funções dielétricas e de absorção, dentre outras. Porém, na primeira etapa de cada estudo, onde deve ser feita a otimização das constantes de rede e de outros parâmetros da célula cristalina, diversos ciclos autoconsistentes precisam ser realizados com o intuito de escolher o melhor conjunto de parâmetros do cristal que minimize a energia do sistema.

Devido as características dos métodos baseados em *full potential*, o WIEN2k apresenta uma enorme desvantagem, pois consome muito tempo de CPU, mesmo quando executado em modo paralelo, não sendo, por isso, indicado para o cálculo de materiais cuja célula cristalina contém muitos átomos. Por exemplo, neste trabalho, para a otimização da célula cristalina dos halogenetos de bismuto e antimônio (que contém 24 átomos) foi usado o VASP. O mesmo procedimento foi usado no cálculo da liga $\text{Al}_{1-x}\text{Tl}_x\text{N}$ e no cálculo do semicondutor PbTe dopado com Sn, onde foram usadas células cristalinas com oito átomos.

1.2 Objetivos

A simulação da realidade com a ajuda de computadores tornou-se uma poderosa aliada da ciência e da tecnologia. No caso específico da Física de Estado Sólido, a simulação computacional permite modelar materiais no estado cristalino e compreender as propriedades de diversos materiais. Como aliada do físico experimental, permite explicar resultados experimentais e prever as características de novos materiais poupando tempo e dinheiro. Como aliada do físico teórico, pode ajudar a validar teorias e modelos matemáticos. Os objetivos desse trabalho podem ser divididos em dois grupos, descritos a seguir.

1.2.1 Gerais

Desenvolver competências e habilidades em simulação computacional de novos materiais semicondutores, usando métodos de cálculos baseados em primeiros princípios (neste caso a DFT); agregar conhecimentos de todas as etapas da pesquisa em simulação computacional de novos materiais: a fenomenologia, o modelo matemático, o uso e desenvolvimento do software até a instalação e configuração do sistema computacional usado como ferramenta de trabalho.

1.2.2 Específicos

Estudo, via métodos de cálculos baseados em primeiros princípios, de propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas de materiais semicondutores de interesse científico e tecnológico.

1.3 Contribuições

Científicas As contribuições científicas desse trabalho podem ser agrupadas da seguinte forma: 1. estudo das propriedades de simetria nos extremos da BV e BC de PbY e SnY ($Y = S, Se$ e Te); 2. estudo da estrutura eletrônica e função dielétrica de BiI_3 e SbI_3 e 3. proposição de um novo material baseado em $Al_{1-x}Tl_xN$. Os produtos deste trabalho foram seis artigos, dos quais quatro já foram publicados e dois estão em preparação.

Técnicas A contribuição técnica mais importante foi o projeto, instalação e configuração de um *cluster* de computadores, do tipo Beowulf (<http://www.beowulf.org/>), baseado em tecnologia ROCKS (<http://www.rocksclusters.org/>) no Laboratório de Propriedades Ópticas do Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia.

1.4 Motivações

Os semicondutores investigados neste trabalho foram calcogenetos de chumbo PbY e estanho SnY ($Y = Se, S$ e Te) e suas ligas $Pb_{1-x}Sn_xTe$, nitretos de tálio, TlN , e de alumínio, AlN , e suas ligas $Al_{1-x}Tl_xN$ e os haletos de antimônio, SbI_3 , e bismuto, BiI_3 . A seguir, uma breve explicação sobre a motivação de estudar esses materiais.

O semicondutor mais estudado é, sem dúvida, o silício, Si. O silício é também o material que domina o mercado mundial de semicondutores. Porém, semicondutores naturais como o silício e o germânio, Ge, não são suficientes para atender todas as necessidades de aplicações dos diversos dispositivos opto-eletrônicos. Por exemplo, Si e Ge tem *gap* indireto e por isso seu uso não é indicado (ou é limitado) em aplicações onde é preferível que o material tenha *gap* direto, tais como lasers e fotodiodos. Os semicondutores compostos por elementos distintos da tabela periódica, tais como, $PbTe$, $GaAs$, $SiGe$ e AlN , dentre outros, são conhecidos como novos materiais e são responsáveis pela imensa quantidade de dispositivos opto-eletrônicos encontrados atualmente, tais como transístores de alta velocidade e baixo consumo, lasers operando no infravermelho e em toda a faixa do espectro visível, câmeras de visão noturna, termoconversores de eletricidade, células solares etc.

1.4.1 Calcogenetos de chumbo e estanho

Em geral, a pesquisa em semicondutores foi motivada principalmente pelo sucesso no modelo de bandas de energia oriundo do trabalho de F. Bloch (BLOCH, 1930)). Historicamente, as pesquisas em materiais do tipo IV-calcogenetos começaram a ganhar importância a partir dos anos 40. Gradualmente a quantidade de trabalhos cresceu até os anos 80, quando o interesse diminuiu, causado principalmente pelos problemas inerentes a manipu-

lação do chumbo, pela dificuldade em obter materiais com boa pureza estequiométrica e pela competição com materiais da família II–VI. O interesse pelos materiais IV–VI foi retomado a partir dos anos 90 com a descoberta de novos e complexos fenômenos físicos em estruturas de baixa dimensionalidade, tais como fios quânticos, poços quânticos e pontos quânticos (KHOKHLOV, 2006). Atualmente, as pesquisas em materiais IV-calcogenetos têm como principal foco as estruturas de baixa dimensionalidade (PASCHER; BAUER, 2006), os semicondutores magnéticos diluídos (STORY, 2006) e as estruturas *n-i-p-i* (OSWALD, 2006) (*n-i-p-i* é uma heteroestrutura formada pelos seguintes materiais semicondutores: extrínseco-*n* + intrínseco + extrínseco-*p* + intrínseco).

Os calcogenetos de chumbo PbY e estanho, SnY ($Y = Se, S$ e Te), são semicondutores da família IV-VI de *gap* estreito ($E_g \leq 300$ meV), e que, a exceção de SnS e $SnSe$, se cristalizam na estrutura cúbica de face centrada, também conhecida por sal de sódio (*rocksalt*) (Figuras 1.1(a) e 1.1(b)). Eles têm propriedades físicas interessantes, as quais quando tomadas em seu conjunto fazem desses materiais únicos entre os semicondutores. Por exemplo, PbY e SnY têm *gap* direto em torno do ponto L da primeira zona de Brillouin (PZB), pequenas massas efetivas de portadores livres na banda de condução e altas constantes dielétricas, que blindam os efeitos de espalhamento que poderiam ser causados pelos íons na rede, resultando em alta mobilidade para os portadores livres (Tabela 6.1), (MADELUNG, 1996). Isso torna esses materiais muito importantes para aplicações em detectores fotovoltaicos (BOSCHETTI C. RAPPL; BANDEIRA, 1993), (HORIKOSHI, 1985) e conversores de energia termovoltáica (NIMTZ; SCHLICHT, 1983). Além disso, o *gap* fundamental desses materiais pode ser ajustado entre 0 e 0,3 eV através da aplicação de pressão, temperatura ou inclusão de defeitos formando ligas semicondutoras. Essas propriedades os fazem também materiais úteis na fabricação de lasers para o infravermelho e células solares.

As ligas de chumbo e estanho, $Pb_{1-x}Sn_xTe$, têm atraído grande interesse devido a possibilidade de adequar o seu *gap* para aplicações em dispositivos fotodetectores de infravermelho (3-14 μm) (HORIKOSHI, 1985), (PREIER, 1979). A liga de $Pb_{1-x}Sn_xTe$ é um composto pseudo binário com uma estrutura cristalina do tipo NaCl onde $PbTe$ e $SnTe$ co-existem em diversas proporções na faixa de ($0,0 \leq x \leq 1,0$) (NIMTZ; SCHLICHT, 1983). Este fato induz a pensar que este material poderia ser formado a partir do semicondutor binário $PbTe$, onde os átomos de chumbo são substituídos por estanho. Quando se analisa a estrutura de bandas de energia desses dois semicondutores, pode-se notar um efeito interessante denominado *inversão da banda* (Figura 1.2). O $PbTe$ tem *gap* direto no ponto L da primeira zona de Brillouin onde o MBV tem simetria L_4^+ e o MBC tem simetria L_4^- . Já o $SnTe$ tem *gap* em torno do ponto L , porém, com simetrias opostas. Portanto, quando a

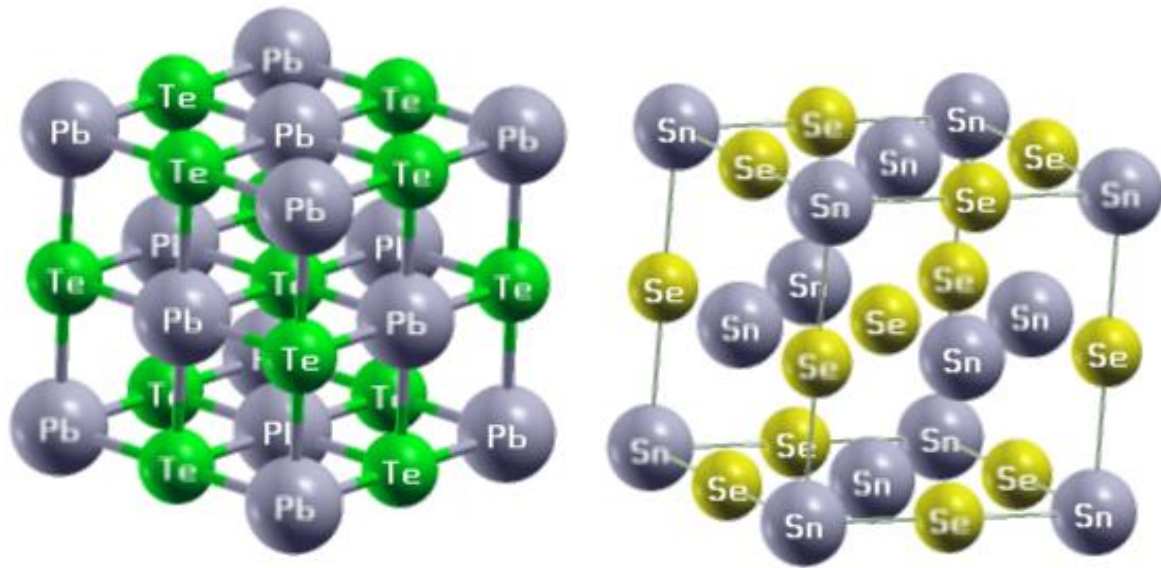


Figura 1.1 - Célula cúbica de PbTe (esquerda) e SnSe (direita) na geometria CFC. Figura gerada com auxílio do software XCrysDen (KOKALJ, 2003).

Tabela 1.1 - Algumas propriedades de PbY (Y = S, Se e Te) e SnTe na geometria CFC. Para SnS e SnSe a célula unitária é ortorrômbica. Os dados foram compilados de (MADELUNG, 1996): E_g é o *gap* fundamental (os valores entre parênteses mostram a temperatura da medida em K), $\frac{\partial E_g}{\partial p}$ é o coeficiente de pressão, e $\frac{\partial E_g}{\partial T}$ é o coeficiente de temperatura, m_c é a massa efetiva do elétron na banda de condução (m_0 é a massa do elétron livre), m_v é a massa efetiva do buraco na banda de valência, $\epsilon(0)$ é a constante dielétrica estática e μ é a mobilidade dos portadores de carga. (1) Média geométrica. (2) Média Aritmética. (3) Da Ref. (NIMTZ; SCHLICHT, 1983).

	PbS	PbSe	PbTe	SnS	SnSe	SnTe
E_g [eV]	0,286(4,2)	0,145(300)	0,187(4,2)	1,42(300)	0,9(300)	0,19(300)
$\frac{\partial E_g}{\partial p}$ [meV/GPa] ⁽³⁾	-91	-91	-74			88,5
$\frac{\partial E_g}{\partial T}$ [meV/K] ⁽³⁾	0,34	0,24	0,18			
$m_c[m_0]$	0,229 ⁽¹⁾	0,141 ⁽¹⁾	0,179 ⁽¹⁾	0,45	0,5	
$m_v[m_0]$	0,229 ⁽¹⁾	0,285 ⁽¹⁾	0,088 ⁽¹⁾	0,95	0,15	0,066
$\epsilon(0)$	169	210	414	37 ⁽²⁾	50 ⁽²⁾	1200
$\mu[cm^2/Vs]$	700	300	1730	90	$\leq 7000(77)$	840

liga $Pb_{1-x}Sn_xTe$ é formada, partindo do PbTe, pela adição de Sn, o *gap* vai diminuindo até chegar a zero, ($E_g = 0$), em algum valor da composição x , ($0,3 < x < 0,7$), onde ocorre a inversão das simetrias das bandas (DIMMOCK et al., 1966), (ABRAMOF et al., 1997).

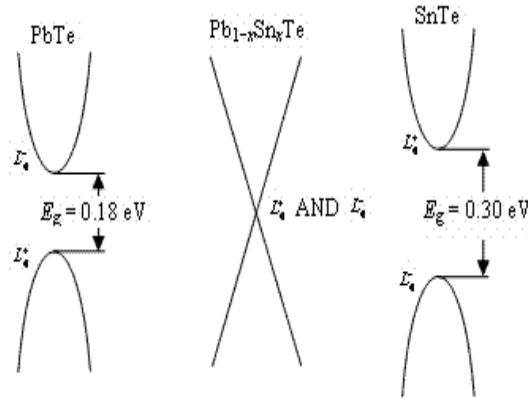


Figura 1.2 - Inversão da simetria da banda em $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, adaptado da Ref. (DIMMOCK et al., 1966).

1.4.2 Iodetos de bismuto e antimônio

O tri-iodeto de bismuto, BiI_3 e o tri-iodeto de antimônio, SbI_3 são materiais de *gap* largo $E_g \approx 2,0$ eV, que cristalizam na estrutura hexagonal com os planos de clivagem normais ao eixo $[0001]$ e que possuem alta anisotropia. Esses materiais têm propriedades semelhantes ao HgI_2 e PbI_2 e por isso são muito promissores para uso em diversas aplicações tecnológicas, tais como conversores fotovoltaicos, detectores de radiação nuclear, lubrificantes etc. Embora com tais características, há pouco registro de estudos desses materiais na literatura, especialmente do SbI_3 .

1.4.3 Nitreto de tálio

O modo mais simples de modificar as propriedades de um material é através da introdução de pequenas quantidades de outros materiais, produzindo, dessa forma, as chamadas ligas. Ao longo da história da humanidade, os artífices de materiais têm utilizado esse procedimento para produzir diversos materiais com propriedades muito diferentes do original. Como exemplo, pode-se citar o aço, uma liga metálica produzida a partir da inserção de pequenas quantidades de carbono no ferro. Outras impurezas também podem ser adicionadas ao ferro formando outros tipos de aço, tais como cromo e níquel. Outros exemplos bem conhecidos são o latão, formado pela adição de zinco ao cobre e o bronze, formado pela adição de estanho ao cobre.

O interesse em formar ligas semicondutoras está na possibilidade de modificar a estrutura de bandas do semiconductor original e com isso obter novas propriedades opto-eletrônicas do material. Dessa forma, pode-se obter materiais cujo *gap* pode variar desde décimos de eV até unidades de eV.

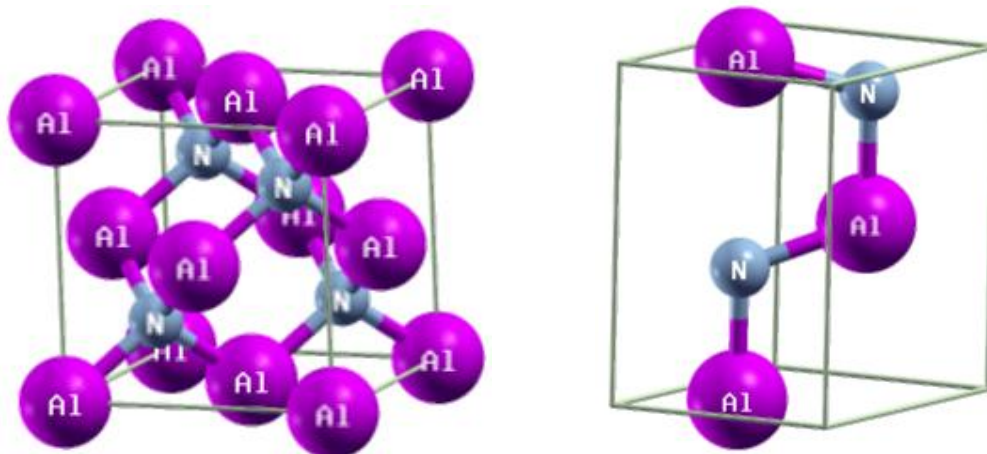


Figura 1.3 - Célula cúbica de AlN na geometria *zinc-blende* (esquerda) e AlN na geometria *wurtzite* (direita). Figura gerada com auxílio do software XCrysDen (KOKALJ, 2003).

Tabela 1.2 - Algumas propriedades dos semicondutores III-Nitretos. [1] compilado de (RUMYANTSEV et al., 2001); [2] compilado de (GOLDBERG, 2001); [3] compilado de (BOUGROV et al., 2001); [4] compilado de (ZUBRILOV, 2001); [5] compilado de (SILVA et al., 2005).

	N			
	B [1]	Al	Ga [3]	In [4]
N (íon)	5	13	31	49
Célula	<i>wz</i>	<i>wz</i> [2]	<i>wz</i>	<i>wz</i>
Constante de Rede [Å]	a = 2,55 c = 4,17	a = 3,112 c = 4,982	a = 3,189 c = 5,186	a = 3,533 c = 5,693
Célula	<i>zb</i>	<i>zb</i> [5]	<i>zb</i>	<i>zb</i>
Constante de Rede [Å]	a = 3,615	a = 4,353	a = 4,52	
E_g [eV] (300K) (<i>wz</i>)	4,5–5,5	6,2	3,39	1,9–2,05
E_g [eV] (300K) (<i>zb</i>)	6,1–6,4		3,2	
<i>gap</i> (<i>wz</i>)	I	D [2]	D	D
<i>gap</i> (<i>zb</i>)	I	I [5]	D	
posição no espaço \mathbf{k} (<i>wz</i>)	$\Gamma - K$	Γ [2]	Γ	Γ
posição no espaço \mathbf{k} (<i>zb</i>)	$\Gamma - X$	$\Gamma - X$ [5]	Γ	

Os nitretos do grupo -III são semicondutores de *gap* largo (Tabela 1.2), de grande estabilidade térmica, química e estrutural. São usados em aplicações muito variadas, tais como dispositivos para trabalhar em altas pressões, altas temperaturas, diodos, transistores rápidos e de baixo consumo, além de lasers que operam no limite de altas frequências do espectro visível. Bem pouco estudado, recentemente o TiN tem atraído a atenção de diversos pesquisadores (WANG; YE, 2002), (ZAOUI, 2003), (FERHAT M. ZAOUI, 2006), (SAIDI-HOUAT et al., 2007), (SAIDI-HOUAT N.AND ZAOUI et al., 2009). Até onde se sabe,

o TiN ainda não foi sintetizado, mas os estudos teóricos revelam que o *gap* do TiN é quase zero eV ou podendo ser negativo. A incerteza vem do fato que todos os estudos foram baseados em DFT, e como é sabido, a DFT falha ao prever o *gap* dos semicondutores, posto que é uma teoria para o estado fundamental. Contudo, a prospecção teórica de novos materiais baseados em III-Nitretos parece viável, pelo menos energeticamente, (ZAOU, 2003), (FERHAT M. ZAOU, 2006), e poderia ser usada para variar o *gap* óptico desses materiais. Nesse sentido, foram desenvolvidos cálculos de propriedades ópticas de uma liga de $\text{Al}_{1-x}\text{Tl}_x\text{N}$, nas geometrias *zinc-blende* e *wurtzite* (Figuras 1.3(a) e 1.3(b)), cujos resultados mostram a possibilidade de ajuste do *gap* com a concentração de tálio no material.

1.5 Organização da tese

Esta tese está dividida em duas partes mais os anexos. A primeira parte contém um resumo do formalismo matemático e está organizada em quatro capítulos. Na segunda parte, são apresentados os resultados obtidos dos estudos de diversos materiais semicondutores. A maioria desses materiais (no caso dos calcogenetos de chumbo e estanho) já foi bem estudada por outros métodos teóricos e experimentais e tem seu uso consolidado em diversas aplicações tecnológicas. O sucesso neste campo motivou a proposta de um novo material semicondutor baseado em alumínio, nitrogênio e tálio; cujos primeiros resultados o indicam como bastante promissor para aplicações em dispositivos ópticos operando em ampla região do espectro eletromagnético, entre o infravermelho e o visível. A segunda parte está compreendida em um capítulo que contém o sumário com os principais resultados obtidos e um anexo contendo os quatro artigos originais publicados, bem como o quinto artigo que está em vias de ser submetido para publicação.

No segundo Capítulo, os principais pontos do método baseado em primeiros princípios são apresentados, começando do hamiltoniano completo para o problema de muitos corpos, seguido das aproximações que normalmente são feitas para tornar o problema tratável numericamente. Na sequência é apresentado o teorema de Hohenberg-Kohn e um método para chegar na equação de Kohn-Sham.

No terceiro Capítulo é feita uma rápida descrição do método FP-LAPW e do software WIEN2k.

No quarto Capítulo é introduzida a teoria de grupos aplicada as operações de simetria na zona de Brillouin.

No quinto Capítulo é apresentado, brevemente, a teoria da resposta óptica linear na aproximação do dipolo utilizada para o cálculo da função dielétrica.

Na segunda parte são apresentados e discutidos os principais resultados obtidos (capítulo seis) e os comentários finais junto com as perspectivas de continuidade do trabalho (sétimo capítulo).

Em anexo estão os artigos originados deste trabalho.

2 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE - UMA ALTERNATIVA PARA TRATAR O PROBLEMA DE MUITOS CORPOS

2.1 Introdução

Com o objetivo de contextualizar a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), convém descrever, brevemente, o sólido cristalino onde ela será aplicada. Um sólido cristalino é formado por N átomos ($\approx 10^{23} \text{cm}^{-3}$), onde cada um tem Z elétrons. Esse sistema tem a sua descrição matemática bem estabelecida e as suas propriedades são descritas pela equação de Schrödinger na sua forma estacionária

$$H\Psi = E\Psi. \quad (2.1)$$

O hamiltoniano completo, não relativístico, em unidades atômicas, do sistema é dado por

$$H = -\sum_i^{ZN} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_\alpha^N \frac{1}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + \sum_{i=1}^{ZN} \sum_{j>i}^{ZN} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^{ZN} \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_\alpha|} + \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta>\alpha}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_\beta|} \quad (2.2)$$

onde M_α é a massa do núcleo, \mathbf{r}_i é a posição do i -ésimo elétron e \mathbf{r}_α é a posição do α -ésimo átomo. Na Eq. (2.2), os dois primeiros termos da esquerda representam as energias cinéticas dos elétrons e núcleos, respectivamente; os dois termos seguintes representam as energias de interação elétron-elétron e elétron-núcleo e o último termo representa a energia de interação núcleo-núcleo. Infelizmente, o sistema representado pelas equações acima não pode ser resolvido de forma analítica e a única chance de se encontrar soluções é impondo simplificações ao hamiltoniano completo, de modo a transformar o sistema original de muitos corpos em um sistema fictício equivalente que seja tratável computacionalmente. O mérito de tais propostas reside no fato de que as propriedades físicas descritas pelas soluções encontradas podem ser validadas em laboratório.

Antes de apresentar a DFT convém introduzir a aproximação de Born-Oppenheimer, a qual é geralmente o primeiro passo em busca de um hamiltoniano mais simples, quando o movimento dos núcleos atômicos podem ser negligenciados.

2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

A primeira simplificação para resolver a Eq. 2.2 é conhecida como Aproximação de Born-Oppenheimer (BORN; OPPENHEIMER, 1927). Ela se baseia no fato de que o núcleo é muito

mais pesado que o elétron. Isso significa que o movimento do núcleo não afeta o estado dos elétrons: ou seja, qualquer mudança que ocorra na posição do núcleo, os elétrons reajustam seus estados quase instantaneamente. Portanto, a energia eletrônica não é afetada pelo movimento dos núcleos. Como consequência, o termo de energia cinética do núcleo pode ser desprezado em 2.2 e o termo de interação elétron-núcleo pode ser tratado como constante (uma explicação mais detalhada pode ser encontrada em (PHILLIPS, 2003)).

2.3 Aproximação do campo médio

Um sólido cristalino é uma coleção de átomos distribuídos regularmente em uma rede periódica. Isso significa que muitas propriedades do material se repetirão de forma periódica, em particular, o potencial devido aos átomos da rede. É razoável imaginar que um elétron em um meio com tais características, a $T = 0K$, interage com um potencial efetivo no qual se leva em conta as interações elétron-elétron, elétron-núcleo e outras interações de correlação. Essa aproximação foi proposta por Hartree e tem o nome de aproximação do campo médio,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 + V_{ef.} \right] \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{n\mathbf{k}} \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.3)$$

onde $V_{ef.}$ é o potencial efetivo sentido pelo elétron. A Eq. (2.3) representa uma grande mudança na abordagem do problema estabelecido em 2.2, pois todos os termos de interação devido aos $Z(N - 1)$ elétrons do material e N núcleos foram substituídos por um potencial efetivo agindo sobre um elétron. Ainda assim, o problema representado pela Eq. 2.2 continua sem solução exata, pois a função procurada, $\Psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, depende de $3ZN(N - 1)$ coordenadas espaciais. Uma abordagem radicalmente diferente e que tem se mostrado bem sucedida nas últimas quatro décadas é feita pela Teoria do Funcional da Densidade.

2.4 Teoria do funcional da densidade

A Teoria do Funcional da Densidade se baseia em dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn [H-K] (HOHENBERG; KOHN, 1964). O primeiro teorema estabelece que todas as propriedades de um sistema de partículas no estado fundamental podem ser conhecidas se for determinada a densidade de carga, $\rho_0(x,y,z)$, do sistema. Em outras palavras, se for conhecida a função $\rho_0(x, y, z)$, qualquer propriedade no estado fundamental pode ser determinada como um funcional da densidade de cargas no estado fundamental,

$$\langle \mathbf{O} \rangle = O[\rho_0(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})] \quad (2.4)$$

O segundo teorema estabelece que se o funcional existe, então ele tem um mínimo de energia no estado fundamental do sistema.

$$E[\rho] \geq E[\rho_0] \quad (2.5)$$

onde ρ é a função densidade.

A partir do teorema de H-K pode-se escrever o valor esperado do Hamiltoniano no estado fundamental como

$$E_0 = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = E[\rho_0(x, y, z)] \quad (2.6)$$

e E_0 pode ser encontrada com a ajuda do método variacional,

$$E_0 = \frac{\delta E[\rho(x, y, z)]}{\delta \rho} \quad (2.7)$$

2.4.1 A equação de Kohn-Sham

O teorema de H-K não fornece um meio para encontrar E_0 . Em 1965, Kohn e Sham (KS) desenvolveram um método prático para calcular o funcional da densidade (KOHN; SHAM, 1965). No esquema de KS o funcional é escrito como,

$$E[\rho] = T_0[\rho] + \int [V_{ext} + V_{ee}] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc}, \quad (2.8)$$

onde $T_0[\rho]$ é o funcional da energia de um gás de elétrons não interagentes, o segundo e o terceiro termos são os funcionais de interação elétron-núcleo e elétron-elétron, respectivamente. A Eq. (2.8) sugere um hamiltoniano como funcional da energia

$$H_{KS} = E[\rho], \quad (2.9)$$

no qual o potencial efetivo é dado por

$$V_{ef} = V_{ext} + V_{ee} + V_{xc}. \quad (2.10)$$

A partir da Eq. (2.8) pode-se escrever uma equação semelhante a equação de Schrödinger para uma partícula fictícia submetida a um potencial efetivo,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 + V_{ef} \right] \Phi_{n\mathbf{k}}^{KS}(\mathbf{r}) = E_{n\mathbf{k}}^{KS} \Phi_{n\mathbf{k}}^{KS}(\mathbf{r}) \quad (2.11)$$

A Eq. (2.11) traduz uma relação direta entre um problema de muitos corpos e um problema de uma partícula submetida a um potencial efetivo. A Eq. (2.11) descreve um sistema de partículas fictícias, o qual é conectado ao problema real pela densidade $\rho_0(x, y, z)$. Portanto, a solução da Eq. (2.11) (seus autovalores e autovetores) não tem significado físico, mas permite encontrar $\rho_0(x, y, z)$ de

$$\rho_0 = \sum_i |\phi_{i\mathbf{k}}^{KS}(\mathbf{r})|^2 \quad (2.12)$$

e, a partir daí, as propriedades do sistema real.

2.5 O funcional de correlação e troca

A expressão exata do funcional de correlação e troca não é conhecida. A busca por um funcional universal tem sido um dos maiores desafios na aplicação da teoria de KS. Uma das mais simples aproximações para esse problema é conhecida como *Aproximação da Densidade Local* (LDA), a qual assume a hipótese que os elétrons do cristal se comportam como um gás de elétrons homogêneo cuja densidade é constante numa certa vizinhança. O problema de correlação e troca de um gás de elétrons de densidade constante tem a solução conhecida, portanto, o funcional de correlação e troca de um cristal, nesta abordagem, pode ser escrito como,

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.13)$$

onde $\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ é a energia de correlação e troca de um gás de elétrons homogêneo com densidade local dada por $\rho(\mathbf{r})$. Na Eq. (2.13) a energia de correlação e troca pode ser escrita como a soma de duas contribuições: a energia de troca mais a energia de correlação,

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\mathbf{r})) = \varepsilon_x(\rho(\mathbf{r})) + \varepsilon_c(\rho(\mathbf{r})) \quad (2.14)$$

A energia de troca de um gás de elétrons homogêneo tem resultado conhecido e, é dada por

$$\varepsilon_x^{LDA}(\rho(\mathbf{r})) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int (\rho(\mathbf{r}))^{4/3} d\mathbf{r} \quad (2.15)$$

A energia de correlação, por sua vez, não tem sua fórmula exata conhecida. São conhecidos resultados para duas situações: gás de elétrons fortemente correlacionado Eq. (2.16) (PARR; YANG, 1989), e gás de elétrons fracamente correlacionado Eq. (2.17).

$$\varepsilon_c^{SC} = A \ln(r_s) + B + r_s(C \ln(r_s) + D) \quad (2.16)$$

$$\varepsilon_c^{WC} = \frac{1}{2} \left(\frac{g_0}{r_s} + \frac{g_1}{r_s^{3/2}} + \dots \right) \quad (2.17)$$

Na Eq. (2.17) r_s , é o raio de Wigner de uma esfera cujo volume é o volume efetivo de um elétron

$$\frac{4}{3} \pi r_s^3 = \frac{1}{\rho} \quad (2.18)$$

Existem diversas propostas para o cálculo do funcional LDA e as mais usadas são baseadas nos trabalhos de Vosko-Wilk-Nusair (VOSKO et al., 1980), Perdew-Zunger (PERDEW; ZUNGER, 1981) e Perdew-Wang (PERDEW; WANG, 1992).

O funcional LDA é o resultado de uma abordagem simples do problema da correlação eletrônica, pois supõe que um gás de elétrons real pode ser aproximado por um gás de elétrons homogêneo. Embora funcione muito bem, ele falha quando a densidade eletrônica varia muito rapidamente. O funcional da Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) (PERDEW et al., 1996) representa uma melhoria na abordagem do problema da correlação em sistemas não homogêneos e tem a seguinte expressão:

$$E_x^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.19)$$

Também neste caso, existem diversas implementações do GGA, e as mais utilizadas são baseadas nos trabalhos de Perdew (PERDEW, 1986), Becke (BECKE, 1988) e Perdew-Burke-Ernzerhof (PERDEW et al., 1996).

Os funcionais de correlação e troca têm evoluído muito, sendo esta uma área de pesquisa bastante ativa. Atualmente tem surgido funcionais híbridos (HUMMER; KRESSE, 2007), nos quais o funcional de troca é constituído de um termo de Hartree-Fock com o funcional de troca da DFT. Porém, vale ressaltar que tais funcionais não representam uma melhoria na abordagem geral do problema, mas sim uma adaptação para resolver um problema específico ou um grupo de problemas.

3 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL - O LABORATÓRIO VIRTUAL

3.1 Introdução

A Eq. (2.11) pode ser resolvida de diversas maneiras, com distintas abordagens no tratamento do potencial atômico, na escolha da base de funções de onda escolhida e na escolha do funcional de correlação e exchange. O principal objetivo desses métodos é encontrar a melhor descrição possível para o sistema físico em estudo com um custo computacional aceitável. Nos anos 60 e 70 o custo dos computadores, velozes o bastante para se submeter uma tarefa de calcular algumas funções de onda na primeira zona de Brillouin, era proibitivo para a maioria dos pesquisadores. Portanto, o desenvolvimento de métodos de cálculo tinha que levar isso em consideração. Uma das primeiras abordagens de sucesso, a qual conseguiu aliar rapidez no cálculo com precisão nos resultados, foi baseada na teoria dos pseudo potenciais, segundo a qual o átomo é dividido em duas partes: 1) a primeira contendo o núcleo e os elétrons mais fortemente ligados, os quais não participam dos principais processos físicos e químicos de baixa energia, tipicamente abaixo de 50 eV/átomo ; e 2) a segunda contendo os elétrons de mais alta energia e que sempre estão envolvidos nas interações físicas de baixa energia (processos ópticos etc.) e reações químicas. A primeira parte é chamada de *core* e na segunda parte estão os elétrons de valência. A teoria dos pseudo potenciais atribui um potencial efetivo que substitui a parte iônica, uma vez que a configuração do *core* praticamente não muda nas interações atômicas de baixa energia, como é o caso na formação de um sólido.

A partir dos anos 90, a queda nos preços dos computadores, o concomitante aumento na sua capacidade de processamento e o desenvolvimento de métodos de programação baseados em paralelização de tarefas, dentre outros avanços na tecnologia da computação, estimularam o desenvolvimento de métodos nos quais o potencial real da parte iônica pode ser calculado. De fato, o cálculo completo da estrutura de bandas na primeira zona de Brillouin de um material como PbTe, modelado como uma célula unitária de dois átomos, usando um método baseado em potencial real e ondas planas aumentadas e linearizadas, pode ser feito atualmente em uma dezena de minutos em um computador comum de última geração. O cálculo da função dielétrica e da densidade de estados do mesmo material, devido a necessidade de aumentar o número de pontos \mathbf{k} (*mesh*) no espaço recíproco, pode tomar cerca de 30 minutos.

3.2 O método do potencial real e ondas planas aumentadas e linearizadas

Uma proposta de solução para a Eq. (2.11) começa com a expansão da função de ondas em uma base conveniente

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{n}} c_{\mathbf{n}\mathbf{k}} \varphi_{\mathbf{n}\mathbf{k}}, \quad (3.1)$$

onde $c_{\mathbf{n}\mathbf{k}}$ são os coeficientes desconhecidos da expansão e $\varphi_{\mathbf{n}\mathbf{k}}$ é uma base escolhida adequadamente. Neste trabalho, o método de cálculo escolhido foi expandir as funções resposta de (2.11) em ondas planas aumentadas e linearizadas (LAPW) (ANDERSEN, 1975). Doravante, o método será referenciado pelo seu acrônimo inglês LAPW.

O método LAPW é baseado em outro método denominado *Augmented Plane Waves* (APW), desenvolvido por J. C. Slater em 1937 (SLATER, 1937), como uma proposta para a solução do problema eletrônico em potenciais periódicos, tal como uma rede cristalina. No método APW, assume-se que na região mais próxima dos átomos o potencial e a função de onda variam muito fortemente e na região intersticial (região entre os átomos), tanto o potencial quanto a função de onda são mais suaves. Assim, nas regiões intersticiais o potencial pode ser considerado constante e a função de onda pode ser aproximada por uma combinação de ondas planas. Já nas regiões mais próximas ao núcleo o potencial é descrito com uma combinação de funções esféricas e as funções de ondas são aproximadas por funções atômicas. Como consequência dessa hipótese, a célula unitária do cristal é dividida em duas regiões: uma região I, com simetria esférica contendo o núcleo e os elétrons mais ligados, chamada esfera *muffin-tin*, MT , e o espaço fora da esfera, I , chamado região intersticial (Figura 3.1).

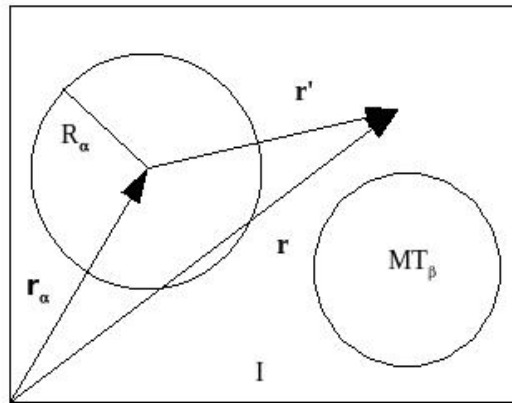


Figura 3.1 - Célula unitária com dois átomos dividida em duas regiões: esfera *muffin-tin*, MT , e região intersticial, I .

No método APW as funções de base usadas em cada região, são

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, E_l) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{K}} C_{\mathbf{K}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} & \mathbf{r} \in I \\ \sum_{l,m} A_{l,m}^\alpha u_l^\alpha(r, E_l) Y_{l,m}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha) & \mathbf{r} \in MT. \end{cases} \quad (3.2)$$

Onde Ω é o volume da célula unitária, $Y_{l,m}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha)$ são os harmônicos esféricos, \mathbf{r}_α é a posição da átomo α , $A_{l,m}$ é o coeficiente de ajuste, E_l são as autoenergias e u_l são as soluções da equação radial de Schrödinger para cada átomo livre e cada energia E_l .

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r u_l(r) = 0 \quad (3.3)$$

No caso do átomo livre, a condição de contorno utilizada é

$$\lim_{r \rightarrow \infty} u_l(r, E_l) = 0,$$

porém, no caso do cristal isso não é possível. Então, impõe-se que as funções de onda na superfície da esfera *muffin-tin* devem ser contínuas. Isso implica que as duas equações em Eq. 3.2 devem ser iguais na superfície da esfera *muffin-tin* R_α ,

$$\varphi_{\mathbf{k}}^I(R_\alpha, E_l) = \varphi_{\mathbf{k}}^{MT}(R_\alpha, E_l), \quad (3.4)$$

ou, escrevendo cada função em termos de suas representações,

$$\frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{K}} C_{\mathbf{K}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{R}_\alpha} = \sum_{l,m} A_{l,m}^\alpha u_l^\alpha(R_\alpha, E_l) Y_{l,m}(\mathbf{R}_\alpha). \quad (3.5)$$

Re-escrevendo a expansão de ondas planas em termos de harmônicos esféricos, temos:

$$\frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{K}} C_{\mathbf{K}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}_\alpha} \sum_{l,m} i^l j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{K}|, |\mathbf{r}|) Y_{l,m}^*(\mathbf{k} + \mathbf{K}) Y_{l,m}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha), \quad (3.6)$$

onde j_l é a função de Bessel de ordem l .

Igualando a equação 3.6 com a segunda equação de 3.5 em $r = R_\alpha$, pode-se escrever a constante A como (para maiores detalhes veja Ref. (SINGH; NORDSTRÖM, 2006)),

$$A_{l,m}^\alpha = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} u_l(R_\alpha, E_{n,l})} \sum_K C_K e^{(\mathbf{k}+\mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}_\alpha} j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{K}|, R_\alpha) Y_{l,m}^*(\mathbf{k} + \mathbf{K}). \quad (3.7)$$

Como pode ser visto em 3.7, a constante A depende do parâmetro $E_{n,l}$, autoenergia do sistema, que é desconhecida. Aqui o método encontra um impasse: a solução de 3.2 passa pela determinação da constante $A_{l,m}$, a qual, por sua vez depende de $E_{n,l} = \varepsilon_{n,l}^{\mathbf{k}}$, a autoenergia, que por sua vez é desconhecida. A solução encontrada é a propor inicialmente um valor para $E_{n,l}$. A partir daí constrói-se a base APW, depois resolve-se o problema de autovalor

$$|H - ES| = \begin{pmatrix} \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \langle \varphi_i | H_{i,j} | \varphi_j \rangle - \varepsilon_l \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle & \vdots \\ \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} = 0, \quad (3.8)$$

onde $\langle \varphi_i | H_{i,j} | \varphi_j \rangle$ são os elementos de matriz do operador hamiltoniano; H e $S_{i,j} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle$ são os elementos da matriz de overlap, S . Geralmente, o primeiro valor escolhido de E_n não satisfaz e um novo valor deve ser escolhido. Para cada valor de E_n escolhido um ciclo autoconsistente deve ser realizado até que seja encontrada a energia que satisfaça a Eq. 3.8 (Figura 3.2). Essa é a razão porque o método APW é inerentemente lento e consome muito recurso computacional.

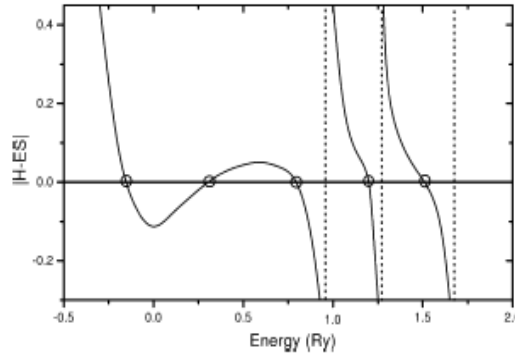


Figura 3.2 - Busca numérica das raízes da equação secular $|H - ES| = 0$ pelo método APW. Figura retirada da Ref. (SCHWARZ et al., 2002)

Para contornar esse problema, a solução proposta por O. K. Anderson (ANDERSEN, 1975) foi tentar calcular a função u_l^α para alguma energia conhecida E_0 e, através da expansão em série de Taylor da função u_l^α , obter o valor de u_l^α para outras energias próximas a E_0 . Resumidamente, temos o seguinte resultado:

$$u_l^\alpha(r, E) = u_l^\alpha(r, E_0) + (E - E_0) \frac{\partial u_l^\alpha(r, E)}{\partial E} \Big|_{E=E_0}. \quad (3.9)$$

Substituindo a Eq. 3.9 em 3.2 vem,

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{\mathbf{K}} C_{\mathbf{K}} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} & \mathbf{r} \in I \\ \sum_{l,m} [A_{l,m}^\alpha u_l^\alpha(r, E_0) + B_{l,m}^\alpha \dot{u}_l^\alpha(r, E_0)] Y_{l,m}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha) & \mathbf{r} \in MT, \end{cases} \quad (3.10)$$

onde $B_{l,m}^\alpha = E - E_0$ e $\dot{u}_l^\alpha(r, E_0)$ é a derivada em relação a energia. Resta ainda definir como será determinada a energia E_0 . Para minimizar os erros da linearização, um valor de energia E_0 é definido para cada banda ($l = 0, 1, 2, \text{etc.}$) em cada átomo α . Substituindo l em 3.10, temos,

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{\mathbf{K}} C_{\mathbf{K}} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} & \mathbf{r} \in I \\ \sum_{l,m} [A_{l,m}^\alpha u_l^\alpha(r, E_l^\alpha) + B_{l,m}^\alpha \dot{u}_l^\alpha(r, E_l^\alpha)] Y_{l,m}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha) & \mathbf{r} \in MT \end{cases} \quad (3.11)$$

3.3 O pacote computacional WIEN2k

Neste trabalho, todos os cálculos foram desenvolvidos usando o software WIEN2k (BLAHA et al.,) (exceto os cálculos necessários para otimização, onde foi usado o VASP). O pacote computacional WIEN2k foi desenvolvido e é mantido pelo Grupo de Teoria Quântica e Computação da Universidade de Viena, (<http://www.wien2k.at>). O WIEN2k calcula o potencial de interação entre os elétrons da rede cristalina sem fazer qualquer tipo de aproximação usando o método FPLAPW. No método FPLAPW o potencial V_{ef} é expandido no mesmo esquema usado para expandir as funções de onda do LAPW. Para cada sítio da rede cristalina define-se uma região esférica, MT , e uma região intersticial, I , tal como mostrado na Fig. 3.1, e o potencial é representado por,

$$V_{ef}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{\mathbf{K}} V_{\mathbf{K}}^I \cdot e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} & \mathbf{r} \in I \\ \sum_{l,m} V_{l,m}^{MT} Y_{l,m}(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_\alpha) & \mathbf{r} \in MT, \end{cases} \quad (3.12)$$

onde $Y_{l,m}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha)$ são os harmônicos esféricos, l é o número quântico associado ao momento angular, $-l \leq m \leq l$, $V_{\mathbf{K}}^I$ e $V_{l,m}^{MT}$ são os coeficientes de ajuste nas regiões intersticial e *muffin-tin*, respectivamente.

Adicionalmente, o WIEN2k implementa os seguintes tipos de bases para representar os orbitais de Kohn-Sham: LAPW+LO e APW+lo. Os elétrons fora da esfera *muffin-tin* são

considerados *elétrons de valência* e os que estão dentro da esfera *muffin-tin* são chamados *elétrons de core*. Em algumas situações pode ocorrer que orbitais com mesmo valor de l , mas diferentes valores de n , estejam razoavelmente separados em energia ($E_{1,l}$ e $E_{2,l}$), de modo que o orbital de energia mais baixa, embora ainda na banda de valência, esteja muito longe do MBV. Tais orbitais são chamados de estados *semi-core* e, no esquema LAPW, seria incorreto usar um mesmo valor de E_l para eles. Para resolver esse impasse, o método LAPW implementado no WIEN2k usa uma base complementar chamada *Local Orbitals*, LO (SINGH, 1991). Um LO é definido como

$$\phi_{l,m}^{LO} = \begin{cases} 0 & \mathbf{r} \in I \\ \left[A_{l,m}^{\alpha,LO} u_l^\alpha(r, E_{1,l}) + B_{l,m}^{\alpha,LO} \dot{u}_l^\alpha(r, E_{1,l}) + C_{l,m}^{\alpha,LO} u_l^\alpha(r, E_{2,l}) \right] Y_{l,m}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha) & \mathbf{r} \text{ MT.} \end{cases} \quad (3.13)$$

Na equação 3.13, os dois primeiros termos são linearizados na energia $E_{1,l}$, mais alta. O orbital de energia mais baixa, $E_{2,l}$ é tratado por uma única função radial $u_l^\alpha(r, E_{2,l})$. Os coeficientes $A_{l,m}$, $B_{l,m}$ e $C_{l,m}$ são determinados impondo-se que a função $\phi_{l,m}^{LO}$ seja normalizada, e que $\phi_{l,m}^{LO}$ seja feita igual a zero nos limites da esfera *muffin-tin*. Além disso, o LO é calculado para cada átomo α da célula unitária. Da definição acima, conclui-se que o LO é local no sentido que cada orbital é definido dentro da esfera *muffin-tin* em cada átomo α . A adição de LO acrescenta flexibilidade a base LAPW e precisão no cálculo dos orbitais com menor custo computacional.

3.3.1 A base APW+lo

Em 2000, E. Sjöstedt *et al* (SJÖSTEDT *et al.*, 2000) propuseram uma forma alternativa de usar a base APW, denominada APW+lo. A nova base é uma combinação da base APW padrão,

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{l,m} [A_{l,m}^{\mathbf{k}} u_l(r, E_l)] Y_{l,m}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha), \quad (3.14)$$

onde u_l é calculado em uma energia fixa E_l com orbitais locais (aqui notados por *lo*), definidos por

$$\phi_{l,m}^{lo}(\mathbf{r}) = [A_{l,m}^\alpha u_l^\alpha(r, E_{1,l}) + B_{l,m}^\alpha \dot{u}_l^\alpha(r, E_{1,l})] Y_{l,m}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha). \quad (3.15)$$

Os coeficientes $A_{l,m}$ e $B_{l,m}$ são determinados impondo-se que a função $\phi_{l,m}^{lo}$ seja feita igual a zero na superfície da esfera *muffin-tin* e seja normalizada. Embora seja semelhante a definição do LAPW (Eq. 3.11), o *lo* é definido apenas dentro da esfera *muffin-tin*.

Madsen *et al* (MADSEN *et al.*, 2001) demonstraram que o principal ganho com o uso da base APW + *lo* está na redução do tamanho da base, o que significa uma importante redução no tempo de computação. No uso do WIEN2k, pode-se combinar as diferentes bases para tratar elétrons de valência e *semi-core*, o que acrescenta grande flexibilidade e aumenta a precisão nos cálculos.

3.4 O método Projector Augmented Wave

O método Projector Augmented Wave (PAW) (BLÖCHL, 1994), usado no software VASP, usa uma combinação de ondas planas aumentadas com pseudo potenciais para descrever os estados eletrônicos. A ideia básica usada no PAW é substituir a função de onda real por uma função auxiliar construída de forma conveniente que assegure a rápida convergência. As propriedades físicas do sistema podem ser encontradas mapeando-se a função auxiliar para a função de onda real. Essa transformação pode ser escrita como

$$|\phi_n\rangle = \tau|\tilde{\phi}_n\rangle, \quad (3.16)$$

onde $\tilde{\phi}_n$ é a função auxiliar escolhida, ϕ_n é a função de onda real e τ é o operador da transformação linear.

O operador τ , por sua vez, é definido como

$$\tau = \mathbf{1} + \sum_{\alpha} S_{\alpha}, \quad (3.17)$$

onde $\mathbf{1}$ é o operador identidade - que está associado a funções atômicas - e S_{α} é a contribuição dos sítios atômicos. É possível mostrar que τ pode ser escrito como

$$\tau = \mathbf{1} + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle)\langle\tilde{p}_i|, \quad (3.18)$$

onde $|\tilde{p}\rangle$ é uma função de projeção, $|\phi_i\rangle$ são soluções da equação de Schrödinger para o átomo isolado e $|\tilde{\phi}_i\rangle$ são as pseudo funções auxiliares.

4 TEORIA DE GRUPOS E BANDAS DE ENERGIA

4.1 Introdução

A teoria de grupos é de grande utilidade no estudo da matéria condensada em geral, e em física do estado sólido em particular, pois permite entender como as simetrias do cristal afetam as propriedades do material. Por exemplo, partindo-se de uma molécula no espaço livre pode-se estudar como a presença de um campo elétrico ou magnético afeta as propriedades dessa molécula (o desdobramento de alguns níveis vibracionais, por exemplo). Outro exemplo importante, quando se usa métodos *ab initio*, diz respeito a fatoração da equação secular para resolver a equação de Schrödinger.

$$H\Psi_k = E\Psi_k \quad (4.1)$$

O uso adequado das regras de simetria do cristal pode simplificar extremamente os processos de diagonalização da matriz dos coeficientes na equação secular. Em um sistema atômico (molécula ou cristal) onde as funções de onda sejam dadas por uma expansão em uma base particular de funções atômicas do tipo

$$\Psi_k = \sum_i c_i^k \psi_i \quad (4.2)$$

e necessário encontrar a solução não trivial do sistema

$$\det(H_{ij} - ES_{ij}) = 0 \quad (4.3)$$

onde H_{ij} são as integrais de energia entre os orbitais atômicos do sistema em questão, S_{ij} são as integrais de superposição entre os orbitais atômicos e E são as auto-energias procuradas. Em um sistema cuja solução seja representada por m funções de base o determinante terá dimensão $m \times m$. Nesse caso a fatoração do sistema se impõe como um recurso vital para a rapidez e (ou) exequibilidade da solução, uma vez que o tamanho do sistema determina os recursos computacionais que serão necessários para encontrar a solução.

Aqui será apresentada uma breve descrição da teoria de grupos, necessária para contextualizar a discussão de alguns resultados encontrados. Uma descrição mais completa e detalhada pode ser encontrada em (CORNWELL, 1969; CORNWELL, 1984; KOSTER et al., 1963; LAX, 2001; THINKHAM, 2003).

4.2 Definição de grupo

Matematicamente, um grupo (G, \bullet) é um conjunto de elementos (a, b, c, \dots) com uma lei de composição denotada por “ \bullet ”. A definição acima pode ser representada simbolicamente por

$$(a, b) \rightarrow a \bullet b$$

ou

$$G \times G \rightarrow G,$$

a qual deve satisfazer os seguintes axiomas:

- a) Fechamento. Se a e b pertence a G , então $a \bullet b = c$ também pertence a G . A operação denotada por “ \bullet ” é denominada *produto* entre os elementos a e b do grupo G e a sua definição é específica para cada grupo. No restante deste texto o produto entre dois elementos de um grupo será escrito por $a \bullet b \equiv ab$;
- b) Associatividade. Para cada a, b e c pertencente a G : $a(bc) = (ab)c$;
- c) Identidade. Existe um elemento de G , e , cujo produto com qualquer elemento de G é comutativo e mantém o resultado inalterado: $ea = ae = a$;
- d) Elemento recíproco. Todo elemento $a \in G$ tem um inverso a^{-1} , o qual é também elemento de G , de modo que: $aa^{-1} = a^{-1}a = e$.

4.3 Definições básicas

- a) Se um grupo G é finito, o número de elementos de G é chamado ordem do grupo e é denotado por $|G|$;
- b) Se a, x e b são elementos de G , uma transformação *similar* é definida como

$$b = xax^{-1}, \tag{4.4}$$

a qual transforma o elemento a por meio de algum elemento x em outro elemento b . Os elementos a e b são chamados *elementos conjugados* e, o subconjunto

completo de elementos os quais são conjugados é chamado *classe conjugada* dos elementos de G .

- c) Uma lei de composição de um grupo finito pode ser graficamente representada por sua tabela de multiplicação. Uma tabela de multiplicação é um instrumento prático para a verificação da validade dos postulados do grupo.

	e	a	b
e	e	a	b
a	a	b	e
b	b	e	a

A tabela de multiplicação acima mostra, como exemplo, um grupo $\{a,b\}$ no qual o elemento identidade é representado por e . Na primeira linha e primeira coluna estão os elementos do grupo. Os outros elementos da tabela representam o resultados da operação de multiplicação “ \bullet ” de cada elemento da primeira coluna com um elemento da primeira linha.

- d) Dois grupos G e G' , nos quais $a \in G$ e $a' \in G'$ são chamados *isomórficos* se existe uma correspondência biunívoca $a \iff a', G \iff G'$, que mapeia um elemento de G em outro elemento de G' . Ambos os grupos devem ter a mesma ordem, o que significa dizer que o isomorfismo preserva a estrutura do grupo original.
- e) Dois grupos G e G' , nos quais $a \in G$ e $a' \in G'$ são chamados *homomórficos* se $a \rightarrow a', G \rightarrow G'$. Nesse caso não há a exigência de que ambos os grupos tenham a mesma ordem e, portanto, algumas informações sobre a estrutura dos grupos originais podem ser perdidas.

4.4 Representações irredutíveis

Uma operação de simetria sobre um objeto no espaço n -dimensional pode ser representada matematicamente por uma matriz M . A matriz age sobre os elementos $\{v_1, v_2, \dots, v_n\} = v$ do vetor que representa a posição do objeto levando-o a outra posição equivalente v' que deixa suas propriedades inalteradas.

$$v' = Mv \tag{4.5}$$

Diz-se que a matriz M é reduzível se ela pode ser diagonalizada por blocos de sub-matrizes M_α . O conjunto de matrizes quadradas M_α que obedece a mesma tabela de multiplicação

dos elementos do grupo forma uma representação do grupo. O número de colunas e linhas de M_α é chamado *dimensão da representação*. Se cada matriz de uma representação, através de uma transformação de similaridade, puder ser diagonalizada por blocos e, além disso, a dimensão de suas sub-matrizes permanecer a mesma da matriz original, então as sub-matrizes são elas mesmas representações do grupo. Neste caso, diz-se que a representação original foi reduzida. Quando esse processo de sucessivas reduções chega ao limite, cada sub-matriz forma uma *representação irredutível* (RI) M_α do grupo.

4.5 Propriedades das representações irredutíveis

As RIs de um grupo formam um conjunto base a partir do qual todas as representações do grupo podem ser construídas. A construção de uma representação irredutível pode ser simplificada com a ajuda do teorema da ortogonalidade, o qual por sua vez é baseado no lema de Schur.

Lemma 4.5.1. *Primeiro lema de Schur.* Dada uma RI $\{M_1, M_2, \dots, M_{|G|}\}$ de um grupo G , existe uma matriz não-nula que comuta com todas as matrizes da representação, e tal matriz é um múltiplo da matriz unitária.

A consequência imediata do primeiro lema de Schur é: Se existe uma matriz que não é múltipla da matriz unitária e, tal matriz, comuta com todas as matrizes da representação; então, tal representação é dita redutível.

Lemma 4.5.2. *Segundo lema de Schur.* Sejam $\{M_1, M_2, \dots, M_{|G|}\}$ e $\{M'_1, M'_2, \dots, M'_{|G|}\}$ duas RIs de um grupo $|G|$ com dimensões d e d' , respectivamente. Existe uma matriz Γ , tal que

$$\Gamma M_\alpha = M'_\alpha \Gamma \quad (4.6)$$

para todo $\alpha = 1, 2, \dots, |G|$ e, se $d = d'$, então $M = 0$ ou as duas representações diferem entre si por uma transformação similar.

Lemma 4.5.3. *Teorema da ortogonalidade* Sejam $\{M_1, M_2, \dots, M_{|G|}\}$ e $\{M'_1, M'_2, \dots, M'_{|G|}\}$ a k -ésima e a k' -ésima RI de um grupo $|G|$ com dimensões d e d' , respectivamente. Para todo $\alpha, \alpha' = 1, 2, \dots, |G|$ as matrizes M_α e $M'_{\alpha'}$ de tais representações seguem a seguinte lei de formação,

$$\sum_{\alpha} (M_\alpha^k)_{ij} (M_{\alpha'}^{k'})_{i'j'}^* = \frac{|G|}{d} \delta_{ii'} \delta_{jj'} \delta_{kk'}. \quad (4.7)$$

4.5.1 Consequências do teorema da ortogonalidade

- a) O *caráter* da representação. O caráter de uma *RI* χ_α^k é definido como a soma da diagonal principal da k -ésima *RI*, $Tr(M_\alpha^k)$. O caráter de uma *RI* tem a seguinte propriedade:

$$\sum_{\alpha=1}^n n_\alpha \chi_\alpha^k \chi_\alpha^{k'} = |G| \delta_{kk'} \quad (4.8)$$

- b) Da relação de ortogonalização mostrada acima, pode-se inferir que o número de possíveis *RI*s é igual ao número de classes conjugadas.
- c) Se uma representação com c classes é irredutível, então

$$\sum_{\alpha=1}^c n_\alpha |\chi_\alpha|^2 = |G|. \quad (4.9)$$

Se ela não é irredutível, então

$$\sum_{\alpha=1}^c n_\alpha |\chi_\alpha|^2 > |G|. \quad (4.10)$$

A *RI* de um grupo não é única, mas o seu caráter é invariante. Por isso o caráter de um grupo é um elemento importante na aplicação da teoria de grupos em muitos problemas de física.

4.6 Grupos de simetria

Um grupo importante em física da matéria condensada, especialmente no tratamento matemático de cristais e moléculas, é o conjunto de operações de simetria de um cristal ou molécula, denominado *grupo de simetria*. Chama-se operação de simetria a uma transformação nas variáveis de uma função que a deixa inalterada. No caso de um cristal ou molécula, quando submetidos a uma operação de simetria suas propriedades físicas não mudam. Diz-se que tal objeto é invariante sob a dita operação. Mais ainda, cristais e moléculas, assim como outros objetos de dimensões atômicas, são, de acordo com a mecânica quântica, descritos completamente por suas funções de ondas; logo as operações de simetria mais importantes são aquelas que deixam a função de onda invariante.

As simetrias de interesse para o estudo da matéria condensada podem ser classificadas em dois grandes grupos: *simetria espacial* e *simetria temporal*. Usando a notação de Schoenflies (VILLARS; CALVER, 1996), as operações de simetria são definidas como:

E : Transformação identidade;

C_n : Rotação no sentido dos ponteiros do relógio (*clockwise*) através de um ângulo de $2\pi/n$ radianos, n é um número inteiro;

C_n^k : Rotação (*clockwise*) através de um ângulo de $2k\pi/n$ radianos. Ambos k e n são inteiros;

S_n : Rotação (*clockwise*) através de um ângulo de $2\pi/n$ radianos seguida por uma reflexão no plano perpendicular ao eixo de rotação;

σ : Um plano de reflexão;

σ_h : Um plano de reflexão horizontal, passando através da origem e perpendicular ao eixo de mais alta simetria;

σ_v : Um plano de reflexão vertical, passando através da origem e perpendicular ao eixo de mais alta simetria;

σ_d : Reflexão diagonal (ou diedral) em um plano através da origem passando pelo eixo de mais alta simetria.

4.7 Grupo de simetria espacial

As operações de simetria de um cristal formam um grupo chamado *grupo espacial*. Um elemento desse grupo, denotado por $T_i = \{R_i|t_i\}$, consiste de uma operação de rotação $\{R_i\}$ e outra de translação $\{t_i\}$. Utilizando esta notação, uma rotação pura é denotada por $T_i = \{R_i|0\}$ e uma translação pura é denotada por $T_i = \{E|t_i\}$.

Existem 230 grupos espaciais em três dimensões e cada elemento desses grupos pode ser escrito como o produto direto de um elemento do *grupo de translação* t , com um elemento do *grupo pontual*. Por sua vez o grupo pontual é formado de rotações ou de uma rotação seguida de inversão. Existem 32 grupos pontuais em três dimensões.

No caso de um cristal, o hamiltoniano periódico comuta com as operações do grupo espacial. Isso significa que as auto-energias dos elétrons têm as mesmas simetrias do cristal no espaço \mathbf{k} .

As RIs de uma auto-função são obtidas através de

$$\{R_i|t_i\}\psi_{i\mathbf{k}} = M_\alpha\psi_{i\mathbf{k}} \quad (4.11)$$

e os caracteres $Tr(M_\alpha)$ para todo $R_i|t_i$ mostram as simetrias das auto-funções. Na Eq. 4.11

o operador de simetria age em uma auto-função não dependente do *spin*. Para uma função de onda dependente do *spin*, onde a SO é incluída, uma rotação no espaço \mathbb{R} implica em uma rotação no espaço de *spins*. Então, a transformação é $\pm\sigma_{R_i}\{R_i|t_i\}\bar{\psi}_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, onde σ_{R_i} é a matriz de Pauli dos estados de *spin* e $\bar{\psi}_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \alpha\psi_{j\mathbf{k}}^\uparrow(\mathbf{r}) + \beta\psi_{j\mathbf{k}}^\downarrow(\mathbf{r})$ é a função de onda contendo as partes *up* e *down* do *spin*.

4.8 Estrutura cristalina e grupo espacial dos compostos $\text{Pb}Y$ e $\text{Sn}Y$

Alguns dos materiais estudados neste trabalho cristalizam, em sua forma mais estável, na geometria do cloreto de sódio (NaCl), a saber $\text{Pb}Y$ e $\text{Sn}Y$ ($Y = \text{S}, \text{Se}$ e Te) (CORNWELL, 1984), (CORNWELL, 1969). Apesar do SnS e SnSe serem mais estáveis em estruturas ortorrômbicas eles podem crescer na estrutura do NaCl através da técnica de MBE. Além dos compostos binários, os compostos ternários $\text{PbSn}Y_2$ também podem ser crescidos por MBE (VILLARS; CALVER, 1996).

Célula cúbica de face centrada (CFC) é um arranjo cristalino com alto grau de empacotamento, com oito átomos por célula unitária, onde cada átomo tem seis primeiros vizinhos. A célula do NaCl também pode ser vista como a interpenetração de duas células CFC, uma com átomos de sódio e a outra com átomos de cloro. As estruturas mais estáveis do PbTe e do SnTe são do tipo NaCl . O grupo espacial do NaCl é O_h^5 (ou, seus equivalentes, $Fm\bar{3}m$ ou $F4/m\bar{3}2m$, #225) (REIDEL,).

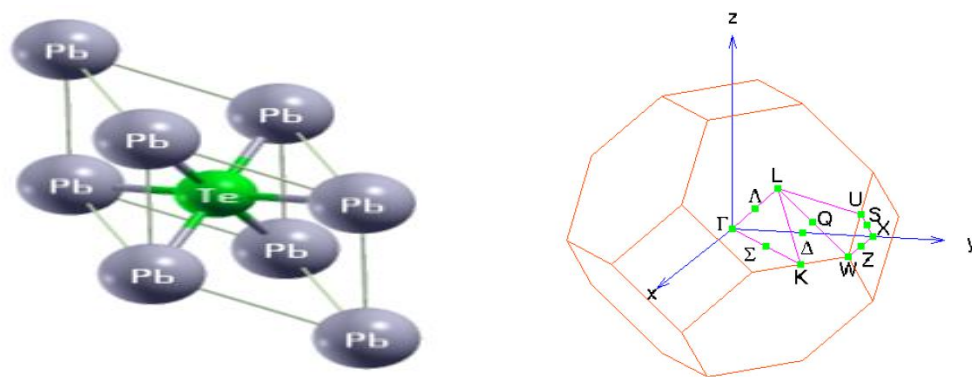


Figura 4.1 - Célula primitiva (esquerda) do compostos $\text{Pb}(\text{Sn})Y$ ($Y = \text{S}, \text{Se}$ e Te) e sua PZB (direita). A célula primitiva é formada pela interpenetração de duas redes CFC, e cada átomo está ligado aos seis primeiros vizinhos, formando uma estrutura espacial chamada octaedro. Figura gerada com auxílio do software XCrystDen (KOKALJ, 2003).

Os compostos da família $\text{Pb}Y$ ($Y = \text{S}, \text{Se}$ e Te) têm *gap* direto no ponto L da primeira zona de Brillouin (PZB) e nos compostos da família $\text{Sn}Y$ o *gap* ocorre próximo do ponto L .

Para o ponto Γ da PZB da estrutura CFC existem 48 operações de simetria divididas em 10 classes. A operação identidade, por si só, forma uma classe. Os outros pontos \mathbf{k} dessa estrutura têm menos operações de simetria. A tabela 4.1 mostra os caracteres das RI's no ponto Γ da PZB da estrutura CFC. A tabela 4.2 mostra os caracteres, no ponto L da PZB na mesma estrutura. A notação utilizada aqui foi definida por Koster *et al* (KOSTER *et al.*, 1963).

Tabela 4.1 - Tabela de caracteres do ponto Γ na estrutura CFC. O grupo pontual é O_h , o qual tem 48 operações de simetria divididas em 10 classes. Essa tabela reproduz os dados da tabela 87, página 103 em Koster *et al* (KOSTER *et al.*, 1963) e da tabela 71.4, página 641 em Altmann *et al* (ALTMANN; HERZIG, 1994). A primeira linha mostra as 10 classes e a primeira coluna mostra os rótulos que representam as funções de onda no ponto Γ . As 10 classes conjugadas de O_h são: indentidade E , 8 rotações de 120° , 3 rotações de 180° , 6 rotações de 90° , 6 rotações de 180° , inversão I , 8 rotações de 120° , seguidas de inversão, 3 rotações de 180° seguidas de inversão, 6 rotações de 90° seguidas de inversão e 6 rotações de 180° seguidas de inversão. O sinal + indica função par e o sinal - indica função ímpar.

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C_2$	I	$8IC_3$	$3IC_2$	$6IC_4$	$6IC_2$
Γ_1^+	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_2^+	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
Γ_3^+	2	-1	2	0	0	2	-1	2	0	0
Γ_4^+	3	0	-1	1	-1	3	0	-1	1	-1
Γ_5^+	3	0	-1	-1	1	3	0	-1	-1	-1
Γ_1^-	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
Γ_2^-	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
Γ_3^-	2	-1	2	0	0	-2	1	-2	0	0
Γ_4^-	3	0	-1	1	-1	-3	0	1	-1	1
Γ_5^-	3	0	-1	-1	1	-3	0	1	1	-1
Γ_6^+	2	1	0	2	0	2	1	0	2	0
Γ_7^+	2	1	0	-2	0	2	1	0	-2	0
Γ_8^+	4	-1	0	0	0	4	-1	0	0	0
Γ_6^-	2	1	0	2	0	-2	-1	0	-2	0
Γ_7^-	2	1	0	-2	0	-2	-1	0	2	0
Γ_8^-	4	-1	0	0	0	-4	1	0	0	0

Tabela 4.2 - Tabela de caracteres do ponto L na estrutura CFC. O grupo pontual é D_{3d} , o qual tem 12 operações de simetria divididas em 6 classes. Essa tabela reproduz os dados da tabela 87, página 103 em Koster *et al* (KOSTER *et al.*, 1963) e da tabela 71.4, página 641 em Altmann *et al* (ALTMANN; HERZIG, 1994). A primeira linha mostra as 6 classes e a primeira coluna mostra os rótulos que representam as funções de onda no ponto L . As 6 classes conjugadas de D_{3d} são: indentidade E , 2 rotações de 120° , 3 rotações de 180° inversão I , 2 rotações de 120° , seguidas de inversão, 3 rotações de 180° seguidas de inversão. O sinal $+$ indica função par e o sinal $-$ indica função ímpar.

	E	$2C_3$	$3C_2$	I	$2IC_3$	$3IC_2$
L_1^+	1	1	1	1	1	1
L_2^+	1	1	-1	1	1	-1
L_3^+	2	-1	0	2	-1	0
L_1^-	1	1	1	-1	-1	-1
L_2^-	1	1	-1	-1	-1	1
L_3^-	2	-1	0	-2	1	0
L_4^+	2	1	0	2	1	0
L_5^+	1	-1	1	1	-1	1
L_6^+	1	-1	-i	1	-1	-i
L_4^-	2	1	0	-2	-1	0
L_5^-	1	-1	1	-1	1	-i
L_6^-	1	-1	-i	-1	1	1

5 PROPRIEDADES ÓPTICAS

5.1 Introdução

Quando uma onda eletromagnética caracterizada por um vetor campo elétrico oscilante

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}e^{-i(\omega t - \mathbf{q}\cdot\mathbf{r})} \quad (5.1)$$

se propaga através de um meio dielétrico, ela induz uma polarização \mathbf{P} , no meio. O vetor \mathbf{P} está relacionado ao campo elétrico aplicado pela onda por (GREENAWAY; HARBEKE, 1968)

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \int \chi_{i,j}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t')\mathbf{E}(\mathbf{r}', t')d\mathbf{r}'dt' \quad (5.2)$$

onde $\chi_{i,j}$ é o tensor suscetibilidade elétrica.

Na aproximação do campo elétrico fraco pode-se assumir uma relação linear entre \mathbf{P} e \mathbf{E} . Neste caso o vetor deslocamento, \mathbf{D} , pode ser escrito como

$$\mathbf{D}(\mathbf{q}, \omega) = \varepsilon(\mathbf{q}, \omega)\mathbf{E}(\mathbf{q}, \omega), \quad (5.3)$$

onde $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega) = \varepsilon_1(\mathbf{q}, \omega) + i\varepsilon_2(\mathbf{q}, \omega)$ é a função dielétrica complexa do meio.

5.2 Transição interbandas e função dielétrica

Nos metais e em materiais dielétricos, no estado fundamental, a temperatura $T = 0\text{K}$, os elétrons ocupam os níveis mais baixos de energia. Quando perturbados por um campo elétrico, os elétrons ganham energia e podem saltar para os níveis desocupados. O hamiltoniano que descreve o comportamento de tais elétrons é dado por

$$H = \frac{1}{2m_0}(\mathbf{p} + e\mathbf{A})^2 + V(\mathbf{r}), \quad (5.4)$$

onde \mathbf{p} é o vetor *momentum* do elétron, e é a carga do elétron, m_0 é a sua massa, $V(\mathbf{r})$ é o potencial cristalino e \mathbf{A} é um potencial vetor o qual pode ser escrito como

$$\mathbf{A} = A_0e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} + \text{constante}. \quad (5.5)$$

A transição mencionada acima pode ocorrer de duas maneiras:

- a) No primeiro caso, o qual é chamado *Transição Direta*, o elétron no MBV absorve um fóton de energia $E = E_g$ e salta para o MBC, mantendo o mesmo valor de \mathbf{k} ;
- a) No segundo caso, *Transição Indireta*, caso o MBC não ocorra no mesmo ponto \mathbf{k} do espaço recíproco do MBV, o elétron, além de mudar sua energia, muda também o valor do seu vetor \mathbf{k} e, para isso, ele absorve um fônon, \mathbf{q} , da rede cristalina.

5.2.1 Transição interbandas e representações irredutíveis

Para que haja transição eletrônica interbandas é necessário que sejam satisfeitas algumas relações de conservação, a saber: conservação da energia, E , e do *momentum* \mathbf{k} do elétron. Deste modo, o elétron no estado estacionário de energia $E_i(k_i)$, ao ser excitado por um fóton de energia $E = \hbar\omega$ só mudará seu estado se houver conservação de energia e *momentum*, ou seja, o novo estado do elétron deverá ser $E_j(k_j)$ com $E_j(k_j) = E_i(k_i) + \hbar\omega$ e $k_j = k_i + K$, onde \mathbf{K} é um vetor da rede cristalina. É possível sistematizar um conjunto de regras que permitem saber, *a priori*, em qual banda de energia, e em que ponto \mathbf{k} do espaço recíproco, poderá haver uma transição eletrônica. Sendo assim, temos uma ferramenta teórica que permite prever a resposta óptica de um material, o que pode ser de grande valia para o pesquisador experimental, principalmente quando se estuda um novo material. É possível mostrar que a regra de seleção da transição eletrônica entre os estados i e j pode ser dada por (BASSANI, 1966)

$$C_i^j = \frac{1}{h} \sum_R \chi_j(R) \chi_{x,y,z}(R) \chi_i(R) \begin{cases} = 0 & \text{proibida} \\ \neq 0 & \text{permitida} \end{cases}, \quad (5.6)$$

onde $\chi_i(R)$, $\chi_j(R)$ são os caracteres das i -ésima e j -ésima representações irredutíveis, respectivamente, da transformação R , $\chi_{x,y,z}(R)$ é o caráter da representação irredutível para a mudança da coordenadas x , y e z , e h é o número total de todas transformações R no grupo considerado (ver capítulo 4).

5.2.2 A função resposta óptica do sistema

A parte imaginária da função dielétrica, $\varepsilon_2(\omega)$, pode ser relacionada com as transições eletrônicas diretas entre a MBV e a MBC através da resposta óptica linear do material, cujo

cálculo é feito na representação dos *momenta* no limite $\lambda \gg l$ (onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente no material e l é o parâmetro de rede do material). Dito de outra maneira, $\mathbf{q} = (\mathbf{k}' - \mathbf{k}) = 0$ (onde \mathbf{k} é o *momentum* cristalino do elétron na MBV e \mathbf{k}' é o *momentum* cristalino do elétron na MBC) (AMBROSCH-DRAXL; SOFO, 2006). A representação matemática de ε_2 (Fig. 5.2.2) é dada por

$$\varepsilon_2(\mathbf{q} = 0, \omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega^2 m^2 \omega^2} \sum_{\mathbf{k}, n, \mathbf{k}', n'} |\langle \mathbf{k}' n' | \mathbf{p} | \mathbf{k} n \rangle|^2 f_{\mathbf{k}, n} (1 - f_{\mathbf{k}, n'}) \delta(E_{\mathbf{k}, n'} - E_{\mathbf{k}, n} - \hbar\omega). \quad (5.7)$$

Na equação acima, Ω é o volume do cristal, $f_{\mathbf{k}, n}$ é a distribuição de Fermi e $|\mathbf{k}, n\rangle$ é a função de onda do cristal correspondente ao n -ésimo auto-valor, $E_{\mathbf{k}, n}$, do *momentum* cristalino \mathbf{k} . Neste trabalho, as auto-funções usadas foram do tipo LAPW.

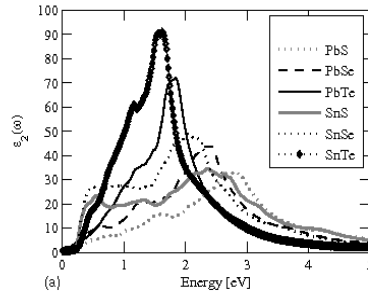


Figura 5.1 - Parte imaginária da função dielétrica de calcogenetos de chumbo e estanho, calculadas através da Eq. (5.7) usando o software WIEN2k (BLAHA et al.,). Na figura pode ser visto que os picos de absorção mais forte se deslocam, na direção de baixas energias, na seguinte ordem: SnSe > SnS > PbSe > PbS > PbTe > SnTe.

Na sequência, a parte real da função dielétrica é calculada de $\varepsilon_2(\omega)$ (Fig. 5.2.2) através da relação de Kramers-Kronig (AMBROSCH-DRAXL; SOFO, 2006).

$$\varepsilon_1(\mathbf{q} = 0, \omega) = 1 + \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \varepsilon_2(\omega') \left(\frac{1}{\omega' - \omega} + \frac{1}{\omega' + \omega} \right) \quad (5.8)$$

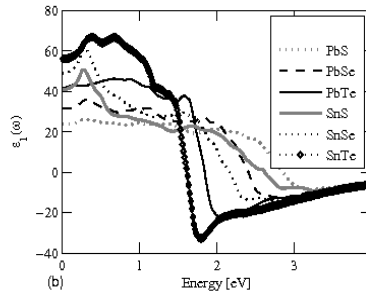


Figura 5.2 - Parte real da função dielétrica de calcogenetos de chumbo e estanho, calculadas através da Eq.(5.8) usando o software WIEN2k(BLAHA et al.,).

Além da função dielétrica, outro parâmetro importante, frequentemente usado na caracterização de um material, é o coeficiente de absorção (Fig. 5.3), o qual pode ser derivado diretamente da função dielétrica como

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega}{c} \left(\frac{-Re(\varepsilon(\omega)) + |\varepsilon(\omega)|}{2} \right)^{1/2}. \quad (5.9)$$

5.2.3 Função dielétrica e geometria da rede

Nos materiais estudados neste trabalho, as células unitárias dos cristais foram modeladas em dois tipos de geometria: estrutura cúbica (FCC foi usada em PbY e SnY, e ZB foi usada em $Al_{1-x}Tl_xN$) e hexagonal compacta, WZ, que foi usada em SbI_3 e BiI_3 . Nos cristais cúbicos pode-se tirar vantagem da isotropia do cristal e calcular a função dielétrica apenas em uma direção. Considerando que o cálculo da função dielétrica consome a maior parte dos recursos computacionais na investigação de propriedades físicas, esta é uma simplificação significativa no procedimento. Nesse caso, a expressão da função dielétrica

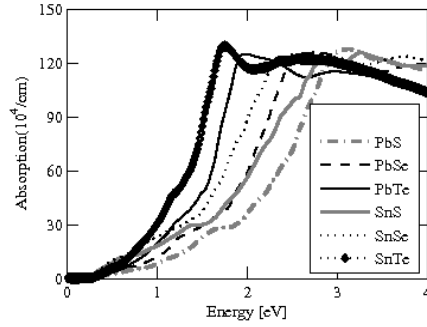


Figura 5.3 - Funções absorção óptica de calcogenetos de chumbo e estanho, calculadas através da Eq.(5.7) usando o software WIEN2k(BLAHA et al.,).

fica

$$\varepsilon(\omega) = \frac{\varepsilon_{xx}(\omega) + \varepsilon_{yy}(\omega) + \varepsilon_{zz}(\omega)}{3} = \varepsilon_{xx}(\omega), \quad (5.10)$$

onde $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$.

Nos cristais de estrutura hexagonal - com parâmetros de rede $a = b \neq c$ - a isotropia nas três direções não ocorre e, portanto, não é apropriado usar a eq. (5.2.3) para expressar a função dielétrica. Neste caso, é definida uma direção de polarização paralela ao eixo c do cristal - ou equivalentemente, eixo z - e o plano xy é dito perpendicular. Então, a função dielétrica pode ser escrita como

$$\varepsilon(\omega) = \frac{2\varepsilon_{xx}(\omega) + \varepsilon_{zz}(\omega)}{3} = \frac{2\varepsilon_{\perp}(\omega) + \varepsilon_{\parallel}(\omega)}{3}. \quad (5.11)$$

6 RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

6.1 Propriedades eletrônicas nos limites da banda de valência e condução de PbY e SnY ($Y = S, Se$ e Te)

6.1.1 Introdução

As propriedades eletrônicas nos limites das bandas de valência e condução de PbY e SnY (onde $Y = S, Se$ e Te) foram investigadas por meio do método FP-LAPW/LDA implementado no software WIEN2k (BLAHA et al.,), usando as equações de Kohn-Sham (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965) com a aproximação de Perdew-Wang (PW92) para o potencial de correlação e troca (PERDEW; WANG, 1992).

6.1.2 Método computacional

O cristal do material foi modelado na geometria do tipo NaCl, com dois átomos na célula unitária e foi usada a constante de rede experimental (conf. Tabela 6.1.2). As constantes otimizadas $a_{(LDA)}$ são aproximadamente 1,5 % menores que os valores experimentais. Devido à necessidade de ter condições de contorno periódicas neste tipo de cálculo, é necessário assumir que esta célula unitária se replica nas três direções, reproduzindo assim, o cristal semiconductor. É claro que esta descrição representa um cristal perfeito e, sabemos que na natureza nem sempre se encontram cristais perfeitos, mas, como primeira aproximação do cristal real, ela funciona muito bem. O ciclo auto-consistente convergiu com 47 pontos- \mathbf{k} na BZI, usando o método de integração *tetrahedron* (BLÖCHL et al., 1994), e a densidade de estados (DOS) foi obtida com 286 pontos- \mathbf{k} na BZI. O tamanho da base de ondas planas é determinado pelo produto $R_{mt}K_{mx} = 9$ (no jargão do WIEN2k este produto é chamado *cut-off* (COTTENIER, 2002)) e, neste caso o valor usado foi igual a 9, o que implica em, aproximadamente, 300 ondas planas. As auto funções $\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ são descritas por uma expansão em ondas planas na região intersticial e por uma expansão em harmônicos esféricos (veja Eq.3.10) na região *muffin-tin* com $l = 12$. Para o cálculo do potencial foram usadas ondas planas e harmônicos esféricos com $l = 6$ (conf. Eq. 3.12).

Tabela 6.1 - Constantes de rede otimizadas $a_{(LDA)}$ em unidades de Ångstrom.

	PbS	PbSe	PbTe	SnS	SnSe	SnTe
a(LDA) [eV]	5,841	6,036	6,381	5,698	5,904	6,242
a(Exper.)	5,936	6,117	6,462	5,800 ^a	5,990 ^a	6,315

As bandas de energia foram calculadas sem e com inclusão de interação spin-órbita (SO).

Neste último caso, a interação SO foi incluída como uma perturbação, após o cálculo do potencial de interação. A estrutura eletrônica e a DOS foram calculadas usando a constante de rede experimental (VILLARS; CALVER, 1996; MADELUNG, 1996). Na tabela 6.1 pode-se ver que a constante de rede otimizada por LDA é apenas 1,5% menor que o valor experimental.

6.1.3 Estrutura de bandas de energia e densidade de estado

As estruturas de bandas de energia de PbY and SnY são mostradas na Fig. 6.1 e a DOS com a discriminação de cada banda é mostrada na Fig. 6.2. O LDA é conhecido por subestimar a energia de *gap* de semicondutores, e por esta razão, a análise no limite das bandas é apenas qualitativa, no sentido de entender os efeitos no comportamento do *gap* com a variação da pressão e da temperatura. O perfil geral da estrutura de bandas apresentada para PbY é muito semelhante aos resultados já conhecidos da literatura (COHEN; CHELIKOWSKY, 1988; WEI; ZUNGER, 1997; DELIN et al., 1998; LACH-HABA et al., 2002; HUMMER; KRESSE, 2007), embora existam algumas pequenas diferenças que podem ser creditadas à escolha do método computacional e da aproximação feita no cálculo do potencial de correlação e troca.

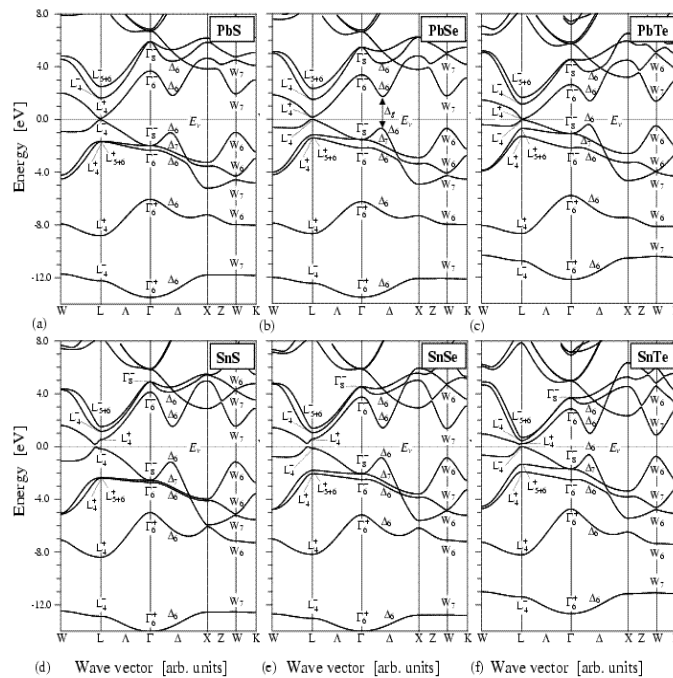


Figura 6.1 - Estrutura de banda eletrônica de PbY and SnY ($Y = S, Se, \text{ and } Te$) calculada com FP-LAPW/LDA, interação SO e com constantes de rede experimentais. O zero no eixo de energia corresponde ao MBV.

Todos os seis compostos têm estrutura de bandas de energia e DOS muito semelhante, com *gap* direto. Essa semelhança sugere que na formação de ligas semicondutoras desses materiais não deve ser esperado a observação de novos estados nem estados localizados. A principal diferença na banda de valência entre PbY e SnY é que no PbY os estados tipo s , devido ao cátion estão separados dos estados tipo p do cátion e do ânion, enquanto no SnY esses estados não estão separados. Outra diferença importante diz respeito a posição do *gap*: enquanto os PbY têm o *gap* no ponto L , no SnY o *gap* ocorre ao longo da direção LW , ligeiramente distante do ponto L .

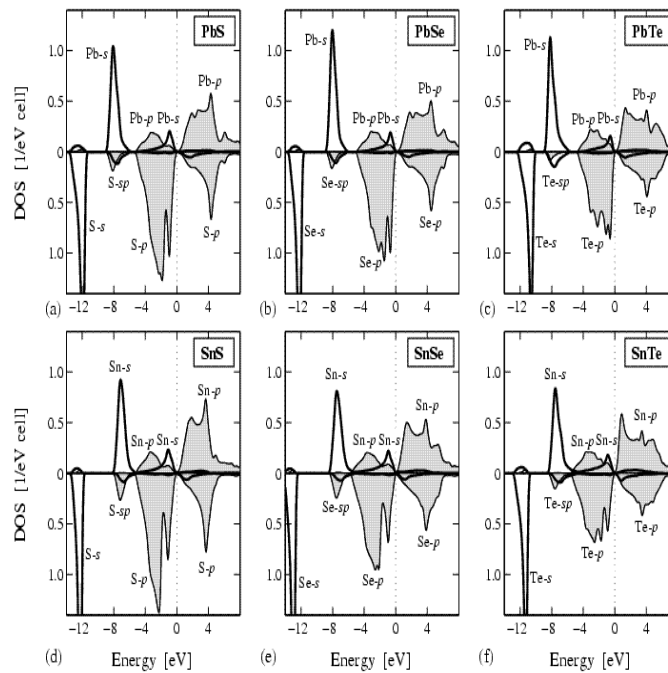


Figura 6.2 - Densidade de estados de PbY and SnY ($Y = S, Se, \text{ and } Te$) calculada com FP-LAPW/LDA, interação SO e com constantes de rede experimentais. O zero no eixo de energia corresponde ao MBV.

A região em torno de LW é muito importante para a resposta óptica de PbY , SnY e suas ligas e, portanto, deve ser analisada cuidadosamente.

6.1.4 Estudo das simetrias das funções de onda no MBV e MBC

Da Fig. (6.3) pode-se entender a diferença entre a física do PbY e a do SnY . A figura mostra a estrutura de bandas de energia, em torno do ponto L da PZB. A análise que será feita para $PbSe$, se aplica também aos demais calcogenetos de chumbo estudados. O mesmo vale para o $SnSe$. Sem inclusão da interação SO, Fig. 6(a), o $PbSe$ tem um pequeno *gap* no ponto L com simetria L_2^-/L_1^+ no MBC e MBV, respectivamente (nesta notação

L_c^s/L_v^t , L_c^s representa a simetria na BC e L_v^t representa a simetria na BV). Incluindo a interação SO, Fig. 6(b), a simetria muda de acordo com a operação para $L_{1,2}^\pm \otimes D_{1/2} = L_4^\pm$ a qual deveria resultar em L_4^-/L_4^+ . Porém, o resultado obtido é L_4^+/L_4^- . Essa mudança pode estar relacionada a subestimação do *gap* pelo LDA. De acordo com a teoria de grupos, em cristais do tipo NaCl são permitidas as transformações $L_4^+ \rightarrow Q_{3+4}$ e $L_4^- \rightarrow Q_{3+4}$, assim como $L_4^+ \rightarrow \lambda_4$ e $L_4^- \rightarrow \lambda_4$ sem maiores mudanças na estrutura de bandas como um todo. Ou seja, a inversão da simetria pelo LDA é possível pois não implica em alterações na energia de formação do cristal, uma vez que a mudança ocorre apenas no ponto L .

A situação é oposta no SnSe. Na ausência de interação SO o MBV e o MBC têm simetrias L_2^+/L_1^- . As simetrias da banda de valência BV mais alta e da banda de condução BC mais baixa, ao longo dos caminhos WK e $W\Gamma$ são as mesmas, tanto em PbSe quanto em SnSe. Por exemplo, ambos, PbSe e SnSe têm $W_4 \rightarrow Q_2$ na BC e $W_1 \rightarrow Q_2$ na BV. Da teoria de grupos, sabe-se que $L_1^+ \rightarrow Q_1$, enquanto $L_2^- \rightarrow Q_2$. Para que isso aconteça no SnSe, é necessário que a BV cruze a BC ao longo da linha LW , provocando uma degenerescência acidental. Pode-se observar que esse cruzamento não poderia ocorrer ao longo da linha $L\lambda$ pois a BC e a BV têm a mesma simetria λ_1 . Incluindo a interação SO, a degenerescência acidental desaparece e as bandas se separam. Contudo, o *gap* fundamental ainda ocorre fora do ponto L . Nesse caso não pode mais haver cruzamento de bandas porque $W_7 \rightarrow Q_{3+4}$ na BC e $W_6 \rightarrow Q_{3+4}$ na BV.

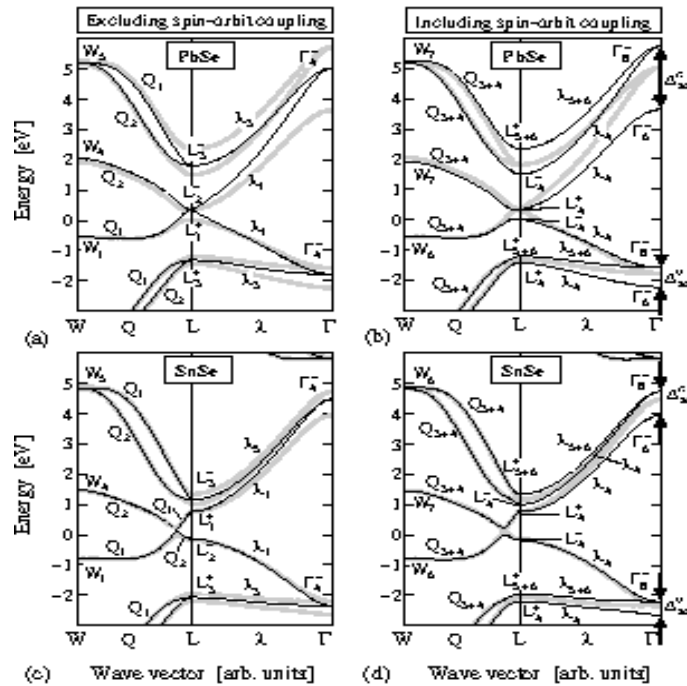


Figura 6.3 - Estrutura de bandas de energia do PbSe a) e b) e do SnSe c) e d). As Figs. a) e c) mostram o resultado sem inclusão da interação SO e as Figs. b) e d) mostram o resultado com inclusão da interação SO.

6.1.5 Estudo do *gap* versus pressão

Apesar de PbY e SnY terem estruturas de bandas similares estes compostos apresentam algumas propriedades físicas diferentes ($\frac{\partial E_g}{\partial p}$ e $\frac{\partial E_g}{\partial T}$) devido as diferenças de simetria no MBC e no MBV. Contudo, eles têm, qualitativamente, o mesmo comportamento quando se considera a variação do volume da célula unitária. A Fig. (6.4) mostra a energia do *gap* em função da constante de rede (e da pressão) para $PbSe$ e $SnSe$ no ponto L . Os cálculos foram feitos sem inclusão de interação SO (curva com sinal +), com interação SO (círculos). Adicionalmente, foram feitos cálculos com o funcional de correlação de troca de Engel-Vosko (ENGEL; VOSKO, 1993) (triângulos).

Na Fig. (6.4 a)) podem ser vistas três regiões e na Fig. (6.4 b)) existem quatro regiões distintas. Na região (1) o ponto L têm simetria L^+/L^- na BC e BV, respectivamente, sem e com interação SO. Nesta região, o coeficiente de pressão $\partial E_g/\partial p$ em ambos os materiais é uma quantidade positiva e a inclusão de interação SO aumenta a energia de *gap* no ponto L . Aumentando o volume da célula o *gap* diminui até chegar a zero, voltando a aumentar na região (2). Na região (3) o ponto L têm simetria L^-/L^+ na BC e BV, respectivamente, com e sem interação SO. O coeficiente de pressão é uma quantidade negativa e a inclusão da interação SO diminui o *gap*. Na região (2) a degenerescência acidental do SnY não foi observada porque as simetrias ao longo da linha WL são $L_2^-/L_1^+ \rightarrow Q_2/Q_1 \rightarrow W_4/W_1$, como pode ser visto na Fig. 6.5.

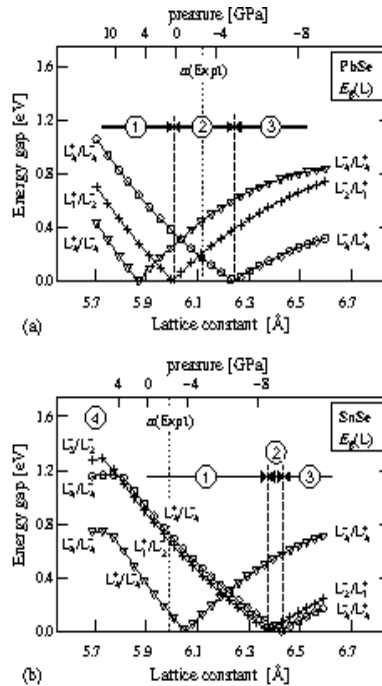


Figura 6.4 - Estrutura de bandas de energia do PbSe a) e b) e do SnSe c) e d). As Figs. a) e c) mostram o resultado sem inclusão da interação SO e as Figs. b) e d) mostram o resultado com inclusão da interação SO.

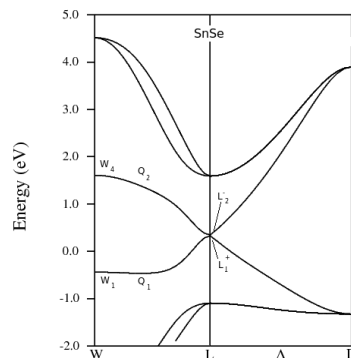


Figura 6.5 - Detalhe da estrutura de bandas de energia do SnSe calculada com constante de rede de 6,4 Å - veja explicação no texto.

6.2 Modelando um novo material semiconductor - $\text{Al}_{1-x}\text{Tl}_x\text{N}$

6.2.1 Introdução

Os materiais compostos de nitrogênio com um metal da coluna 3-A da tabela periódica, tais como AlN, BN, GaN e InN, formam um grupo de semicondutores conhecidos na literatura por III-Nitretos (ou III-N). Eles têm boa estabilidade térmica e química, além de serem importantes para aplicações tecnológicas; são materiais de *gap* largo e encontram

aplicação dispositivos opto-eletrônicos, tais como diodos emissores de luz e lasers. Na Fig. 6.6 pode ser visto que o *gap* desses materiais diminui com o aumento do número atômico do metal.

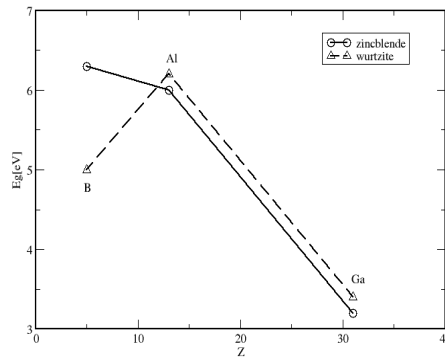


Figura 6.6 - Variação da energia do *gap* em III-Nitretos em função no número atômico do metal.

Há pelo menos uma década vem sendo relatado o uso de Tl como dopante em alguns semicondutores compostos das família III-V (elementos da coluna III-A e V-A) com o objetivo de ampliar o limite de absorção de energia para a região do infravermelho distante do espectro eletromagnético (SCHILFGAARDE *et al.*, 1993), (SCHILFGAARDE *et al.*, 1994). A motivação para propor um novo material baseado em III-N está relacionada as limitações conhecidas do principal material utilizado em dispositivos opto-eletrônicos que operam na região do infravermelho distante: o $\text{Hg}_{0,78}\text{Cd}_{0,22}\text{Te}$. O material de $\text{Hg}_{0,78}\text{Cd}_{0,22}\text{Te}$ apresenta muitos defeitos na rede cristalina, o que afeta a eficiência dos dispositivos de imageamento (FPA).

A maioria do materiais III-V existe na geometria ZB ou WZ e, recentemente, foi mostrado teoricamente, que o crescimento de TIN é energeticamente viável em ambas as geometrias, sendo a fase WZ mais estável (FERHAT M. ZAOUI, 2006).

6.2.2 Método computacional

Foram modeladas células cristalinas com as seguintes composições, x , de tálio: 0%, 25%, 50%, 75% e 100%. A escolha das concentrações de tálio não foi aleatória. Ela permite reproduzir o modelo de cristal mais simples que podemos calcular. A célula unitária do composto AlN tem dois átomos, Al e N. Fazendo uma expansão da célula nas direções x y e z , é possível construir uma “super célula“ com oito átomos: quatro do metal, Al, e quatro do não-metal, N. Esta ”supercélula” permite introduzir um defeito por substituição

de um átomo original por outro diferente. Por exemplo, substituindo um átomo de Al pelo Tl obtém-se um cristal com 25 % de tálio na composição metálica. Esse procedimento se repete para as outras concentrações. Inicialmente, os átomos são posicionados na célula obedecendo a geometria ideal. Posteriormente pode-se confirmar essas posições pelo cálculo da energia de formação do cristal. Softwares como o VASP são capazes de gerar a célula unitária desejada com todos os átomos nas posições de mínima energia, que podem, ou não, confirmar as escolhas iniciais. Evidentemente, as concentrações escolhidas não levam em conta a miscibilidade do tálio no material hospedeiro. Para obter resultados mais realistas seria necessário fazer um estudo dos diagramas de fases desse materiais. Mas, esta abordagem é razoável para uma primeira investigação.

Nos cálculos das propriedades de interesse foi usado o método FP-LAPW/GGA, implementado no software WIEN2k (BLAHA et al.,), usando as equações de Kohn-Sham (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965) com a aproximação de Perdew-Burke-Ernzerhof (PERDEW et al., 1996) para o potencial de correlação e troca. O ciclo auto-consistente convergiu com 36 pontos- \mathbf{k} na BZI, usando o método de integração *tetrahedron* (BLÖCHL et al., 1994); e a densidade de estados (DOS) foi obtida com 172 pontos- \mathbf{k} na BZI. O *cut-off* utilizado foi $R_{mt} \cdot K_{mx} = 7$, o que, nesse caso, implica no uso de 739 ondas planas. As auto funções $\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ são descritas por uma expansão em ondas planas na região intersticial e por uma expansão em harmônicos esféricos (veja Eq.3.10) na região *muffin-tin* com $l = 12$. Para o cálculo do potencial foram usadas ondas planas e harmônicos esféricos com $l = 6$ (conf. Eq. 3.12).

6.2.3 Comportamento da constante de rede

A Fig. (6.7) mostra a variação da constante de rede com a concentração de tálio no material. A constante de rede segue a regra de Vegard, e a variação do parametro de rede com a concentração de tálio, x , é dada por

$$a = 4,3448 + 0,79474x \quad (6.1)$$

Para uma concentração de 25% de tálio a variação da constante de rede é menor que 5%, e nesta faixa de concentração o *gap* do material diminui rapidamente. Este resultado indica que pode-se ajustar o *gap* em uma faixa larga de energia sem maiores distorções na rede. não foram conduzidos estudos sobre a miscibilidade do tálio em AlN, por isso, para maior segurança, é necessário complementar os resultados obtidos com estudos sobre os diagramas de fase de AlN e TiN.

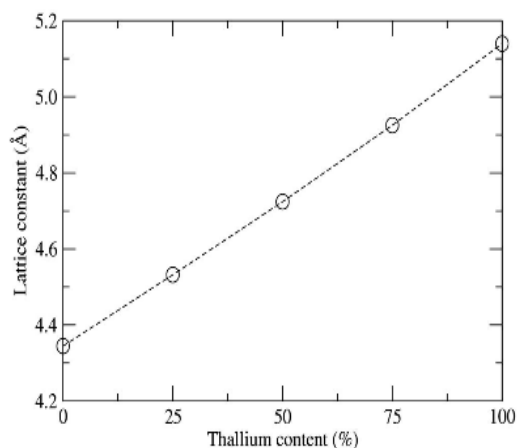


Figura 6.7 - Variação da constante de rede com a concentração de tálio na liga.

6.2.4 Densidade de estado e função dielétrica

A densidade de estados total foi investigada para diversas concentrações de tálio na liga semicondutora Fig. (6.8). O resultado mostra que o *gap* do material diminui com o aumento da concentração de tálio, chegando a praticamente zero no TiN. Apesar da subestimação do *gap* pelo LDA, a expansão do limite de absorção de energia na direção do infravermelho é clara.

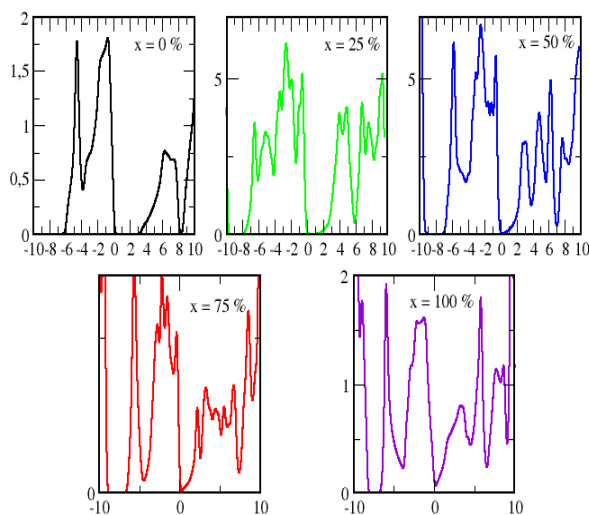


Figura 6.8 - Densidade de estados para várias concentrações, x , de tálio na liga. O zero está no topo da banda de valência

Igual comportamento foi obtido com a função dielétrica Fig. (6.9), onde pode ser visto que os picos de maior absorção se deslocam para as regiões de baixa energia.

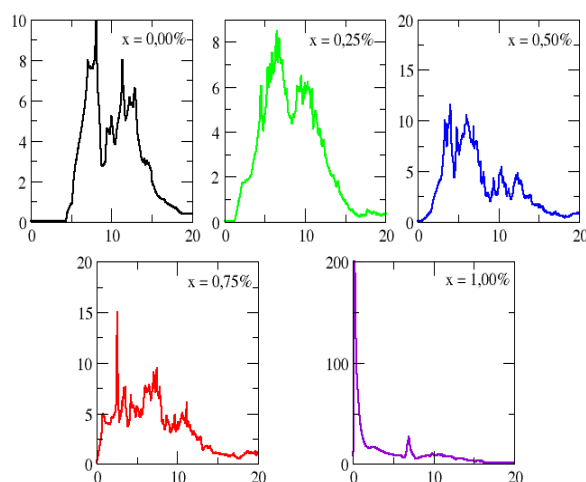


Figura 6.9 - Parte imaginária da função dielétrica para varias concentrações, x , de tálio na liga.

6.3 Propriedades opto-eletrônicas de BiI_3 e SbI_3

6.3.1 Introdução

Tri-iodeto de bismuto, BiI_3 , e tri-iodeto de antimônio SbI_3 , são semicondutores de *gap* largo e que cristalizam na estrutura hexagonal. Devido a estas características, são materiais promissores para uso em conversores de energia, detectores de radiação etc. Porém, até agora têm sido pouco estudados e muitas de suas propriedades físicas ainda são desconhecidas (NASON; KELLER, 1995). Trabalhos anteriores relatam a energia de *gap* do BiI_3 entre 1.73 eV e 2.18 eV (IKARI et al., 1988), (JELLISON et al., 1999) e, recentemente, a função dielétrica do BiI_3 foi determinada pela técnica de elipsometria, a qual revelou a energia do *gap* de 2.0 eV (JELLISON et al., 1999). Neste trabalho foram estudados os efeitos da interação spin-órbita no cálculo da estrutura de bandas, a composição das bandas de energia e a função dielétrica de BiI_3 e SbI_3 .

6.3.2 Metodo computacional

Para estudar as propriedades de SbI_3 and BiI_3 foi usado o método FP-LAPW/GGA, com funcional de correlação e troca parametrizado por Perdew *et al* (PERDEW et al., 1996). A célula do cristal foi modelada usando a geometria hexagonal com 24 átomos por célula unitária. De acordo com as convenções usadas no WIEN2k, os átomos do cristal são classificados por equivalência em relação as operações de simetria no cristal. Isto pode modificar o número de átomos considerados inequivalentes dentro da célula unitária; número esse que, eventualmente, pode ser menor que o número de átomos reais. Isso diminui o tamanho da base de funções necessárias para descrever todos os elétrons

e têm influência no tempo de computação. No caso destes materiais, o número de átomos inequivalentes foi igual a seis e o grupo espacial de simetria foi o de número 147 (ou, equivalentemente, $P-3$).

O ciclo autoconsistente convergiu com 27 pontos \mathbf{k} na ZBI, usando o método de integração *tetrahedron*. O *cut-off* utilizado, $R_{MT} \cdot K_{max}$, foi igual a 8. O raio *muffin-tin* escolhido foi R_{MT} igual a 1,51 Å para BiI_3 e 1,32 Å para SbI_3 , o que implica em, aproximadamente, 2900 ondas planas na base de funções de onda. A introdução da interação SO é feita após o ciclo autoconsistente, sem prejuízo no cálculo dos potenciais de Kohn-Sham. Como a introdução da interação SO diminui as simetrias da função de onda, isso aumenta bastante o tempo computacional, sem ganho substancial na precisão dos resultados de autovalores ou autovetores. Nesse caso, a melhor estratégia é introduzir a interação SO somente após o ciclo autoconsistente, quando for calcular alguma propriedade de interesse.

Devido a ausência de dados experimentais, foi necessário otimizar a célula cristalina antes de calcular as autofunções e autovetores. Para BiI_3 foram encontrados $a = 7,52$ Å e $c = 20,45$ Å, enquanto que para SbI_3 os valores de a e c são 7,41 Å, 20,67 Å, respectivamente.

6.3.3 Estrutura de bandas e densidade de estado

Bi, I e Sb são átomos com número atômico elevado, assim, as bandas de valências de BiI_3 e SbI_3 são formadas por funções de onda com momento angular mais elevado, $l = 1, 2$ e 3 , o que indica a possibilidade de encontrar efeitos interessantes devido a interação SO. Por esta razão, são mostradas nas Figs. (6.10) e (6.11) as estruturas de bandas de BiI_3 e SbI_3 , respectivamente, sem a) e com b) interação SO. Os resultados mostram que nestes materiais a interação SO têm efeito importante, tanto no valor, quanto no tipo de *gap*. A redução do *gap* devido a interação SO é mais intensa no BiI_3 , como pode ser visto na Tabela (6.2).

Tabela 6.2 - *Gap* calculado no ponto Γ (sem SO) e no ponto A (com SO) em BiI_3 e SbI_3 . A tabela mostra ainda a redução no *gap* devido a introdução da interação SO e a subestimação no *gap* devido ao GGA - comparação do valor experimental com o *gap* no ponto A . O valor experimental foi obtido por experimento de fotoacústica (DANTAS et al.,)

	E_g^Γ (eV)	E_g^A (eV)	Δ <i>gap</i> %	Exp.	GGA erro %
BiI_3	2,44	1,48	-39	1.823 ± 0.050	-22
SbI_3	2,03	1,69	-17	1.920 ± 0.077	-12

As Figs. (6.12) e (6.13) mostram os detalhes da estrutura de bandas de BiI_3 e SbI_3 ,

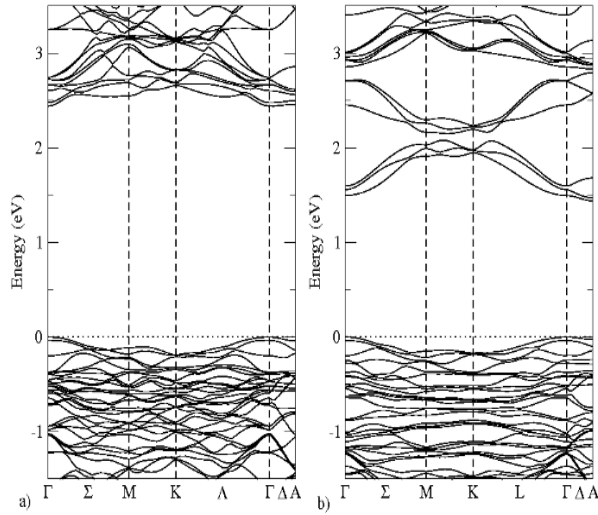


Figura 6.10 - Estrutura de bandas de energia do BiI_3 sem a) e com b) interação SO.

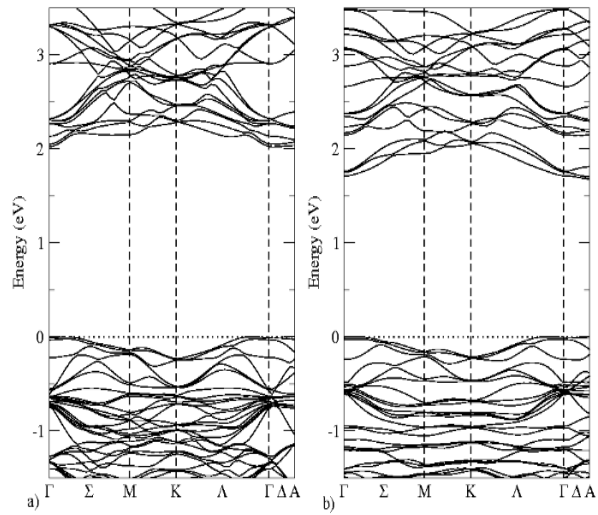


Figura 6.11 - Estrutura de bandas de energia do Sbl_3 sem a) e com b) interação SO.

respectivamente, onde se pode ver as modificações no *gap* dos materiais decorrente da inclusão da interação SO no cálculo.

O BiI_3 têm sido descrito como um semiconductor de *gap* direto no ponto A (SCHULTER et al., 1976), porém a Fig. (6.12) revela que no topo da BV, ao longo das principais direções na PZB, existem vários pontos que competem na definição do *gap*. Sem a inclusão de interação SO, o *gap* ocorre claramente no ponto Γ da PZB. Quando a interação SO é incluída, ocorre quebra de simetria em diversos pontos da PZB e, como consequência, a separação de diversas bandas. O ponto Γ ainda consegue se manter como ponto mais alto da BV, pois o outro ponto que poderia competir pela primazia de ser o topo, o ponto

A , não apresenta mudanças substanciais na sua configuração. As três bandas ocupadas de mais alta energia têm a seguinte transformação, de acordo com a teoria de grupos, quando se inclui a interação SO: $A_1^- \rightarrow A_{4+5}^-$, $A_1^+ \rightarrow A_{4+5}^+$ e $A_1^- \rightarrow A_{4+5}^-$. Essa mudança não gera repulsão nas bandas suficiente para que a banda mais alta em A possa vencer a competição pelo topo da BV. Por outro lado, na BC ocorre forte separação entre as bandas ao longo da direção MK deslocando as bandas de mais baixa energia para baixo, o que provoca uma forte diminuição no *gap*. O efeito também desloca o fundo da BC no ponto A , de modo que este passa a ser o MBV, passando o *gap* a ser indireto. A tabela 6.3 mostra as energias de *gap* nos pontos Γ e A .

Tabela 6.3 - Comparação do *gap* direto calculado nos pontos Γ e A (com SO) em BiI_3 e SbI_3 . A tabela mostra ainda o *gap* indireto calculado entre os pontos Γ e A .

	E_g^Γ (eV)	E_g^A (eV)	$E_g^{\Gamma-A}$ (eV)
<i>gap</i>	1,49	1,46	1,44

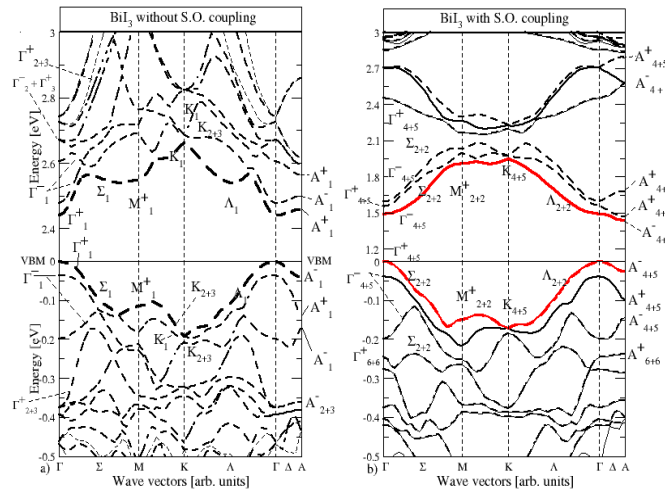


Figura 6.12 - Detalhes da estrutura de bandas de energia do BiI_3 sem a) e com b) interação SO.

As Figs. (6.14) e (6.15) mostram a densidade de estados de BiI_3 e SbI_3 , respectivamente. Como esperado - por se tratarem de compostos formados por elementos da mesma coluna com um anião comum -, as densidades de estados dos dois materiais são muito semelhantes. Em ambos os casos, as bandas de valência de mais alta energia são formadas principalmente pelos orbitais p e d do anião, enquanto a banda de condução de mais baixa energia é formada principalmente pelo orbital p do metal. Pelas regras da mecânica quântica, a degenerescência associada aos orbitais é dada por $(2l + 1)$. Para orbitais do

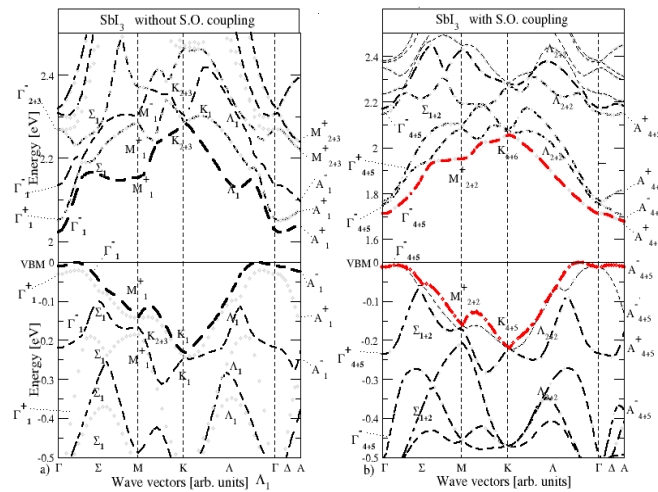


Figura 6.13 - Detalhes da estrutura de bandas de energia do SbI_3 sem a) e com b) interação SO.

tipo p , onde o momento angular $l = 1$, isto significa que pode haver, no máximo, três níveis degenerados, e para os orbitais do tipo d , com $l = 2$, pode haver, no máximo, cinco níveis degenerados. Sendo assim, é razoável esperar que a introdução de interação SO no cálculo produza a quebra de algumas destas degenerescências, como pode ser visto nas Figs. (6.10) e (6.11), resultando em modificações no valor da energia do *gap*.

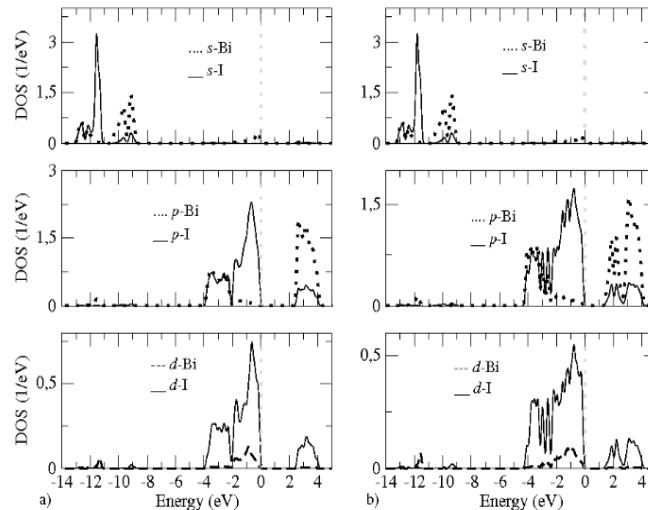


Figura 6.14 - Densidade de estado de BiI_3 sem a) e com interação SO b).

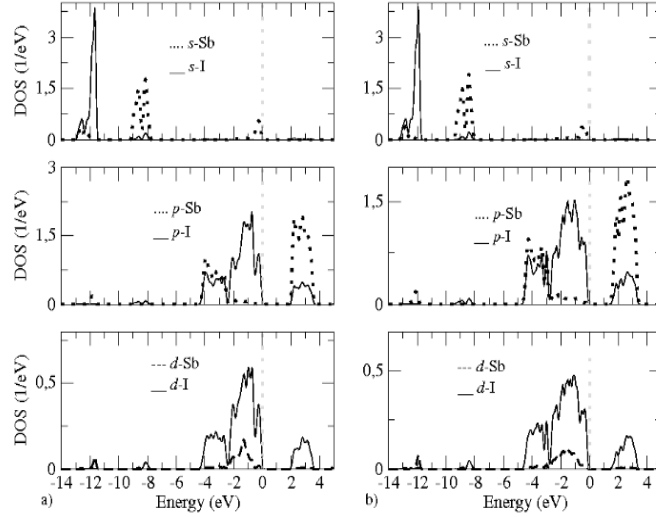


Figura 6.15 - Densidade de estado de SbI_3 sem a) e com interação SO b).

6.3.4 Função dielétrica

The Fig. (6.16) mostra a parte real calculada da função dielétrica perpendicular (\perp) a) e paralela (\parallel) b), (ε_1^\perp e ε_1^\parallel), de BiI_3 . As partes imaginárias das mesmas funções, (ε_2^\perp e ε_2^\parallel), são mostradas em c) e d), respectivamente. A mesma figura mostra dados experimentais extraídos de Jellison *et al* (JELLISON *et al.*, 1999). Para efeito de comparação do resultado teórico com o experimental, foi usada uma correção para o *gap* conhecida na literatura como *scissor operator* (FIORENTINI; BALDERESCHI, 1995), a qual incrementa o valor do *gap* calculado em 0,56 eV. Os resultados encontrados mostram boa concordância com os dados experimentais. A diferença entre a parte perpendicular e paralela se deve a anisotropia do material. Os picos de absorção que aparecem em torno de 2,8 eV - Fig. 6.16 c) e d) - foram atribuídos as transições eletrônicas ao longo da direção $\Gamma \rightarrow A$. Devido ao perfil plano da banda de energia nos limites de VB e CB na direção $\Gamma \rightarrow A$, os picos relacionados a transição eletrônica que aparecem na função dielétrica não são únicos, daí o aspecto alargado dos picos que pode ser visto na figura. Na Fig. 6.16 são mostradas as partes real - ε_1^\perp e ε_1^\parallel - a) e imaginária b) ε_2^\perp e ε_2^\parallel da função dielétrica SbI_3 . Não foram encontrados dados experimentais para comparar com os resultados calculados.

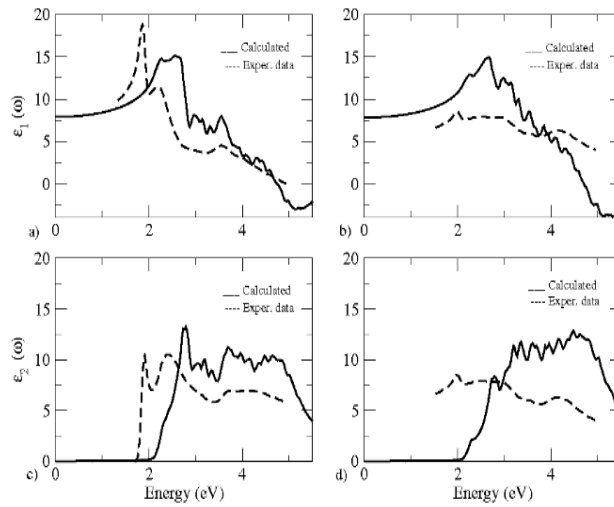


Figura 6.16 - Função dielétrica de BiI_3 . O painel superior mostra a parte real da função perpendicular a) e da função paralela b). O painel inferior mostra a parte imaginária da função perpendicular c) e da função paralela d.)

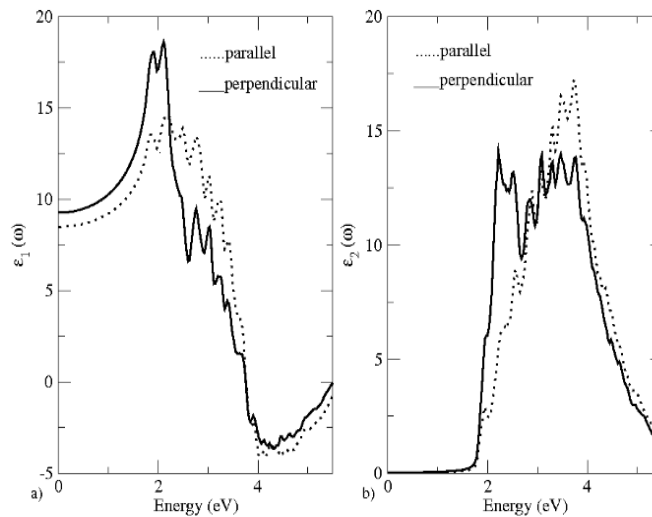


Figura 6.17 - Função dielétrica de SbI_3 . A parte real das funções perpendicular e paralela é mostrada em a) e a parte imaginária das mesmas funções é mostrada em b).

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Este trabalho mostrou a aplicação de métodos *ab initio*, baseados na Teoria do Funcional da Densidade, no estudo de propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas de diversos materiais semicondutores de interesse científico e tecnológico. Foram estudados dez semicondutores compostos binários e suas ligas, a saber: PbY , SnY ($Y = S, Se$ e Te) e $(Pb_{1-x}Sn_xTe)$, BiI_3 , SbI_3 e AlN , TlN . Adicionalmente, foi proposto um novo material baseado em $Al_{1-x}Tl_xN$, o qual pode ser interessante para uso em dispositivos opto-eletrônicos que operem na região do infravermelho. Apesar das limitações conhecidas da DFT-LDA em fornecer corretamente a descrição dos estados excitados e o valor do *gap* em semicondutores, os resultados encontrados, quando comparados com dados experimentais disponíveis, mostraram boa concordância.

Como principais resultados pode-se elencar:

- O LDA fornece resultados incorretos da simetria nos limites da CB e VB em PbY ($Y = S, Se$ e Te);
- SnY ($Y = S, Se$ e Te) tem *gap* induzido por interação S.O. devido a degenerescência acidental próximo ao ponto L;
- A dopagem de AlN com Tl pode diminuir o *gap* do semicondutor, expandindo os limites de absorção de energia para o infravermelho;
- A inclusão de interação S.O. na descrição das propriedades eletrônicas do SbI_3 e BiI_3 tem forte efeito no *gap* desses materiais.
- Os resultados de função dielétrica para o BiI_3 mostram boa concordância com resultados experimentais, enquanto que não são conhecidos resultados experimentais para o SbI_3 .

Os resultados para o novo material, $Al_{1-x}Tl_xN$, devido a sua originalidade, carecem de confirmação experimental. Apesar ter sido demonstrado que a formação do cristal nas estruturas ZB e WZ é energeticamente favorável, não foram conduzidos estudos de solubilidade do tálio no AlN . Na modelagem da liga $Al_{1-x}Tl_xN$, foi usada uma célula unitária de AlN , a qual foi expandida a fim de obter uma “supercélula“ que representasse o cristal de $Al_{1-x}Tl_xN$. Porém, a teoria utilizada no cálculo das propriedades deste hipotético material foi feita para um cristal ideal, onde são satisfeitas condições de contorno periódicas. Isto significa que foi assumida a hipótese que a célula unitária se repete indefinidamente para formar o cristal. Evidentemente, que este modelo de cristal é muito simplista. Sabe-se que a natureza não forma cristais ideais, e por esta razão, estes resultados devem ser

vistos como preliminares. Ainda podem ser testadas outras configurações de geometria da rede cristalina, mudando a posição dos átomos, porém, deve ficar claro que qualquer que seja a configuração escolhida, o método de cálculo supõe a reprodução periódica da célula cristalina na rede.

Devido as facilidades tecnológicas acessíveis a muitos grupos de pesquisa e as grandes vantagens que apresenta como método de pesquisa, tanto para o pesquisador teórico quanto para o experimental, a simulação computacional de materiais de interesse tecnológico continuará sendo, ainda por um bom tempo, uma área de pesquisa muito ativa. É possível visualizar pelo menos três importantes linhas de pesquisa onde esse trabalho poderá ter continuidade: 1) a aplicação da teoria na investigação das propriedades de materiais e proposição de novos materiais; 2) o desenvolvimento matemático da teoria, de novos funcionais e novas bases de funções e 3) o desenvolvimento de soluções algorítmicas para diminuir o custo computacional, bem como melhorar a precisão e exatidão dos resultados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRAMOF, E.; FERREIRA, S. O.; RAPPL, P. H. O.; CLOSS, H.; BANDEIRA, I. Electrical properties of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ layers with $0 \leq x \leq 1$ grown by molecular beam epitaxy. **J. Appl. Phys.**, American Institute of Physics, v. 82, n. 26, p. 2405–1196, September 1997. [34](#)
- ALTMANN, S. L.; HERZIG, P. **Point-group theory tables**. Oxford: Oxford University, 1994. [23](#), [60](#), [61](#)
- AMBROSCH-DRAXL, C.; SOFO, J. O. Linear optical properties of solids within the full-potential linearized augmented planewave method. **Comp. Phys. Commun.**, European Physical Society, v. 175, n. 1, p. 1–14, July 2006. [65](#)
- ANDERSEN, O. K. Linear methods in band theory. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 12, n. 8, p. 3060–3083, October 1975. [30](#), [46](#), [48](#)
- AUSTIN, B. J.; HEINE, V.; SHAM, L. J. General theory of pseudopotentials. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 127, n. 1, p. 276–282, July 1962. [29](#)
- BASSANI, G. F. Band structure and interband transitions. In: TAUC., J. (Ed.). **The optical properties of solids: Proceedings of the international school of physics Enrico Fermi**. New York: Academic Press, 1966. p. 33. [64](#)
- BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Phys. Rev. A**, American Physical Society, v. 38, n. 6, p. 3098–3100, September 1988. [43](#)
- BLAHA, P.; SCHWARZ, K.; MADSEN, G. K. H.; KVASNICKA, D.; LUITZ, J. **WIEN2k, An augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties**. Austria: [s.n.]. [21](#), [30](#), [49](#), [65](#), [66](#), [67](#), [69](#), [76](#)
- BLOCH, F. Zum elektrischen widerstandsgesetz bei tiefen temperaturen. **Z. Phys.**, Springer Berlin/Heidelberg, v. 59, n. 3-4, p. 208–214, March 1930. [32](#)
- BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 50, n. 24, p. 17953–17979, December 1994. [51](#)
- BLÖCHL, P. E.; JEPSEN, O.; ANDERSEN, O. K. Improved tetrahedron method for brillouin-zone integrations. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 49, n. 23, p. 16223–16233, June 1994. [69](#), [76](#)

BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. **Ann. d. Phys.**, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, v. 389, n. 20, p. 457–484, Published Online: March 14 2006 8:30PM 1927. Disponível em:

<<http://www3.interscience.wiley.com/journal/112484074/issue>>. 39

BOSCHETTI C. RAPPL, P. H. O. U. A. Y.; BANDEIRA, I. N. Growth of narrow gap epilayers and *p-n* junctions on silicon for infrared detectors arrays. **Inf. Phys.**, Elsevier Science B. V., v. 34, n. 3, p. 281–287, October 1993. 33

BOUGROV, V.; LEVINSHTEIN, M.; RUMYANTSEV, S.; ZUBRILOV, A. Gallium nitride (gan). In: LEVINSHTEIN, M. E.; RUMYANTSEV, S. L.; SHUR, M. S. (Ed.). **Properties of advanced semiconductor materials**. New York: John Wiley, 2001. p. 1–30. 23, 36

COHEN, M. L.; CHELIKOWSKY, J. R. **Electronic and optical properties of semiconductors**. 2. ed. New York: Springer Verlag, 1988. 70

CORNWELL, J. F. (a). Group theory and electronic energy bands. In: WOHLFARTH, E. P. (Ed.). **Selected topics in solid state physics**. Amsterdam: North Holland, 1969. v. 10. 53, 59

CORNWELL, J. F. (b). **Group theory in physics**. 1. ed. London: Academic Press, 1984. 53, 59

COTTENIER, S. **Density functional theory and the family of (L)APW methods: a step-by-step introduction**. Leuven: Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, K. U. Leuven, 2002. Disponível em: <http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks>. 69

DANTAS, N. S.; ALMEIDA, J. S. de; AHUJA, R.; AN, C. Y.; Pêpe, I.; SILVA, A. F. da; PERSSON, C. Electronic structures and optical properties of SbI₃ and BiI₃ compounds. **A ser publicado**. 24, 79

DELIN, A.; RAVINDRAN, P.; ERIKSSON, O.; WILLS, J. M. Full-potential optical calculations of lead chalcogenides. **Int. J. Quant. Chem.**, John Wiley & Sons, Inc., v. 69, n. 3, p. 349–358, December 1998. 70

DIMMOCK, J. O.; MELNGAILIS, I.; STRAUSS, A. J. Band structure and laser action in Pb_{1-x}Sn_xTe. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 16, n. 26, p. 1193–1196, June 1966. 21, 34, 35

ENGEL, E.; VOSKO, S. H. Exact exchange-only potentials and the virial relation as microscopic criteria for generalized gradient approximations. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 47, n. 20, p. 13164–13174, May 1993. [73](#)

FERHAT M. ZAOUI, A. Do all III-V compounds have the zinc-blende or wurtzite ground state structure? **Appl. Phys. Lett.**, American Institute of Physics, v. 88, n. 16, p. 161902–1 – 3, April 2006. [36](#), [37](#), [75](#)

FIORENTINI, V.; BALDERESCHI, A. Dielectric scaling of the self-energy scissor operator in semiconductors and insulators. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 51, n. 23, p. 17196–17198, June 1995. [83](#)

GOLDBERG, Y. Aluminum nitride (AlN). In: LEVINSHTEIN, M. E.; RUMYANTSEV, S. L.; SHUR, M. S. (Ed.). **Properties of advanced semiconductor materials**. New York: John Wiley, 2001. p. 31–46. [23](#), [36](#)

GREENAWAY, D.; HARBEKE, G. **Optical properties and band structure of semiconductors**. 1. ed. London: Pergamon Press, 1968. [63](#)

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, November 1964. [29](#), [40](#), [69](#), [76](#)

HORIKOSHI, Y. Semiconductors lasers with wavelengths exceeding 2μ . In: TSANG, W. T. (Ed.). **Semiconductors and semimetals**. 1. ed. New York: Academic, 1985. v. 22, p. 93–152. [33](#)

HUMMER, A. G. K.; KRESSE, G. Structural and electronic properties of lead chalcogenides from first principles. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 75, n. 19, p. 195211–1–9, May 2007. [43](#), [70](#)

IKARI, T.; SHIGETOMI, S.; KOGA, Y.; NISHIMURA, H.; YAYAMA, H.; TOMOKIYO, A. Low-temperature photoacoustic spectra of BiI₃ single crystals. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 37, n. 2, p. 886–890, January 1988. [78](#)

JELLISON, G. E.; RAMEY, J. O.; BOATNER, L. A. Optical functions of BiI₃ as measured by generalized ellipsometry. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 59, n. 15, p. 9718–9721, April 1999. [78](#), [83](#)

KHOKHLOV, D. In: KHOKHLOV, D. (Ed.). **Lead chalcogenides physics and applicatons, optical properties of semiconductors and superlattices**. 1. ed. New York: Taylor and Francis, 2006. v. 18. [33](#)

- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, November 1965. [29](#), [41](#), [69](#), [76](#)
- KOKALJ, A. Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale. **Comp. Mat. Sci.**, Elsevier Science B. V., v. 28, n. 2, p. 155–168, October 2003. [21](#), [34](#), [36](#), [59](#)
- KOSTER, G. F.; DIMMOCK, J. O.; WHEELER, R. G.; STATZ, H. **Properties of the thirty-two points groups**. Cambridge, MA: MIT Press, 1963. [23](#), [53](#), [60](#), [61](#)
- LACH-HABA, M.; A., P. D.; MEHL, M. J. Electronic structure calculations of lead chalcogenides PbS, PbSe, PbTe. **J. Phys. Chem. Sol.**, Elsevier Science B. V., v. 63, n. 5, p. 833–841, May 2002. [70](#)
- LAX, M. **Symmetry principles in solid state and molecular physics**. Mineola, New York: Dover Publications, Inc., 2001. [53](#)
- MADLUNG, O. **Semiconductor - basic data**. 1. ed. Berlin: Springer-Verlag, 1996. Editor. [23](#), [33](#), [34](#), [70](#)
- MADSEN, G. K. H.; BLAHA, P.; SCHWARZ, K.; SJÖSTEDT, E.; NORDSTRÖM, L. Efficient linearization of the augmented plane-wave method. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 64, n. 19, p. 195134, October 2001. [51](#)
- NASON, D.; KELLER, L. The growth and crystallography of bismuth tri-iodide crystals grown by vapor transport. **J. Cryst. Growth**, Elsevier Science B. V., v. 156, n. 3, p. 221 – 226, November 1995. ISSN 0022-0248. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TJ6-3Y5FPVN-41/2/b066424d0edfd7237d3cee4ca1bb4514>>. [78](#)
- NIMTZ, G.; SCHLICHT, B. Narrow gap semiconductors. In: HÖHLER, G. (Ed.). **Springer tracts in modern physics**. New York: Springer-Verlag, 1983. v. 98. [23](#), [33](#), [34](#)
- OSWALD, J. Lead telluride n-i-p-i structures: an electronic system in the intermediate regime between two and three dimensions. In: KHOKHLOV, D. (Ed.). **Lead chalcogenides physics and applicatons, optical properties of semiconductors and superlattices**. 1. ed. New York: Taylor and Francis, 2006. v. 18, p. 299–384. [33](#)
- PARR, R. G.; YANG, W. **Density functional theory of atoms and molecules**. Oxford: Oxford University Press, Inc., 1989. [42](#)

PASCHER, H.; BAUER, G. Optical properties and low-dimensional systems of IV-VI semiconductors. In: KHOKHLOV, D. (Ed.). **Lead chalcogenides physics and applicatons, optical properties of semiconductors and superlattices**. 1. ed. New York: Taylor and Francis, 2006. v. 18, p. 211–298. [33](#)

PERDEW, J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 33, n. 12, p. 8822–8824, June 1986. [43](#)

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, October 1996. [43](#), [76](#), [78](#)

PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 45, n. 23, p. 13244–5, June 1992. [43](#), [69](#)

PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 23, n. 10, p. 5048–5079, May 1981. [43](#)

PHILLIPS, J. C.; KLEINMAN, L. New method for calculating wave functions in crystals and molecules. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 116, n. 2, p. 287–294, October 1959. [29](#)

PHILLIPS, P. **Advanced solid state physics**. Oxford: Westview Press, 2003. [40](#)

PREIER, H. Recent advances in lead-chalcogenide diode lasers. **Appl. Phys.**, Springer-Verlag, v. 20, n. 3, p. 189–206, May 1979. [33](#)

Space-group symmetry. In: REIDEL, D. (Ed.). **International tables for crystallographic**. Holland / Boston: USA: Publishing Company Dordrecht. v. 4. [59](#)

RUMYANTSEV, S.; LEVINSHTEIN, M.; JACKSON, A. D.; MOHAMMAD, S. N.; HARRIS, G. L.; SPENCER, M. G.; SHUR, M. S. Boron nitride (BN). In: LEVINSHTEIN, M. E.; RUMYANTSEV, S. L.; SHUR, M. S. (Ed.). **Properties of advanced semiconductor materials**. New York: John Wiley, 2001. p. 69–92. [23](#), [36](#)

SAIDI-HOUAT; ZAOUI, A. N.; FERHAT, M. Structural stability of thallium-V compounds. **J. Phys. Condens. Matter.**, IOP Publishing Ltd, v. 19, n. 10, p. 106221–18, March 2007. [36](#)

- SAIDI-HOUAT N.AND ZAOUI, A.; BELABBES, A.; FERHAT, M. Ab initio study of the fundamental properties of novel III-V nitride alloys $\text{Ga}_{1-x}\text{Tl}_x\text{N}$. **Mater. Sci. and Eng. B**, Elsevier Science B. V., Article in Press, Corrected Proof, February 2009. [36](#)
- SCHILFGAARDE, M. van; CHEN, A.; KRISHNAMURTHY, S.; SHER, A. InTIP, a proposed infrared detector material. **Appl. Phys. Lett.**, American Institute of Physics, v. 65, n. 21, p. 2714–2716, November 1994. [75](#)
- SCHILFGAARDE, M. van; SHER, A.; CHEN, A. InTISb: An infrared detector material? **Appl. Phys. Lett.**, American Institute of Physics, v. 62, n. 16, p. 1857–1859, April 1993. [75](#)
- SCHULTER, M.; COHEN, M. I.; KOHN, S. E.; FONG, C. Y. Electronic structure of BiI_3 . **Physica Status Solidi (A)**, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, v. 78, n. 2, p. 737–747, December 1976. [80](#)
- SCHWARZ, K.; BLAHA, P.; MADSEN, G. K. H. Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for materials sciences. **Comp. Phys. Commun.**, Elsevier Science B. V., v. 147, n. 1-2, p. 71–76, August 2002. [21](#), [48](#)
- SILVA, A. F. da; DANTAS, N. S.; ALMEIDA, J. de; AHUJA, R.; PERSSON, C. Electronic and optical properties of wurtzite and zinc-blende TlN and AlN . **J. Cryst. Growth**, Elsevier Science B. V., v. 281, n. 10, p. 151–160, April 2005. [23](#), [36](#)
- SINGH, D. Ground-state properties of lanthanum: treatment of extended-core states. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 43, n. 8, p. 6388–6392, March 1991. [50](#)
- SINGH, J. D.; NORDSTRÖM, L. **Planewaves, pseudopotentials and LAPW method**. 2. ed. New York: Springer, 2006. [47](#)
- SJÖSTEDT, E.; NORDSTRÖM, L.; SINGH, D. An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method. **Solid. Stat. Commun.**, Elsevier Science B. V., v. 114, n. 1, p. 15–20, March 2000. [50](#)
- SLATER, J. C. Wave functions in a periodic potential. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 51, n. 10, p. 846–851, May 1937. [46](#)
- STORY, T. Semimagnetic semiconductors based on lead chalcogenides. In: KHOKHLOV, D. (Ed.). **Lead chalcogenides physics and applications, optical properties of semiconductors and superlattices**. 1. ed. New York: Taylor and Francis, 2006. v. 18, p. 385–425. [33](#)

- THINKHAM, M. **Group theory and quantum mechanics**. Mineola, New York: Dover Publications, Inc., 2003. [53](#)
- VILLARS, P.; CALVER, L. D. (Ed.). **Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases**. 2. ed. Ohio: ASM International, 1996. [57](#), [59](#), [70](#)
- VOSKO, S. H.; WILK, L.; M., N. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin-density calculations: a critical analysis. **Can. J. Phys.**, NRC Research Press, v. 58, n. 8, p. 1200–1211, August 1980. [43](#)
- WANG, S. Q.; YE, H. Q. Plane-wave pseudopotential study on mechanical and electronic properties for IV and III-V crystalline phases with zinc-blende structure. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 66, n. 23, p. 235111, December 2002. [36](#)
- WEI, S.; ZUNGER, A. Electronic and structural anomalies in lead chalcogenides. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 55, n. 20, p. 13605–13610, May 1997. [70](#)
- ZAOUI, A. Plane wave pseudopotential study of ground state properties and electrochemical description of thallium nitride. **Mater. Sci. and Eng. B**, Elsevier Science B. V., v. 103, n. 3, p. 258–261, October 2003. [36](#), [37](#)
- ZUBRILOV, A. Indium nitride (InN). In: LEVINSHTEIN, M. E.; RUMYANTSEV, S. L.; SHUR, M. S. (Ed.). **Properties of advanced semiconductor materials**. New York: John Wiley, 2001. p. 49–66. [23](#), [36](#)

9 ANEXO A - ARTIGO I



ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com



Optical Materials 30 (2008) 1451–1460



www.elsevier.com/locate/optmat

Electronic band-edge properties of rock salt PbY and SnY (Y= S, Se, and Te)

Nilton Souza Dantas^{a,b,c,*}, Antônio Ferreira da Silva^d, Clas Persson^a

^a Department of Materials Science and Engineering, Royal Institute of Technology, SE-100 44 Stockholm, Sweden

^b Departamento de Ciências Exatas, Área de Informática, Universidade Estadual de Feira de Santana, 44031 460 Feira de Santana, Bahia, Brazil

^c Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais-INPE/LAS, 12210-970 S. J. dos Campos, SP, Brazil

^d Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, Campus Universitário de Ondina, 40210 340 Salvador, Bahia, Brazil

Received 16 July 2007; accepted 3 September 2007

Available online 23 October 2007

Abstract

The electronic band-edges of lead chalcogenides PbY and tin chalcogenides SnY (where Y = S, Se, and Te) are investigated by the means of a full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method and the local density approximation (LDA). All six chalcogenide binaries have similar electronic structures and density-of-states, but there are differences in the symmetry of the band-edge states at and near the Brillouin zone L-point. These differences give the characteristic composition, pressure, and temperature dependences of the energy gap in Pb_{1-x}Sn_xY alloys.

We find that: (1) SnY are zero-gap semiconductors $E_g = 0$ if the spin-orbit (SO) interaction is excluded. The reason for this is that the conduction band (CB) and the valence band (VB) cross along the Q \equiv LW line. (2) Including the SO interaction splits this crossing and creates a direct gap along the Q-line, thus away from the L symmetry point. Hence, the fundamental band gap E_g in SnY is induced by the SO interaction and the energy gap is rather small $E_g \approx 0.2$ – 0.3 eV. At the L-point, the CB state has symmetric L_4^+ and the VB state is antisymmetric L_4^- thereby the L-point pressure coefficient $\partial E_g(L)/\partial p$ is a positive quantity. (3) PbY have a direct band gap at the L-point both when SO coupling is excluded and included. In contrast to SnY, the SO interaction decreases the gap energy in PbY. (4) Including the SO interaction, the LDA yields incorrect symmetries of the band-edge states at the L-point; the CB state has L_4^+ and the VB state has L_4^- symmetry. However, a small increase of the cell volume corrects this LDA failure, producing an antisymmetric CB state and a symmetric VB state, and thereby also yields the characteristic negative pressure coefficient $\partial E_g(L)/\partial p$ in agreement with experimental findings. (5) Although PbY and SnY have different band-edge physics at their respective equilibrium lattice constants, the change of the band-edges with respect to cell volume is qualitatively the same for all six chalcogenides. (6) Finally, in the discussion of the symmetry of the band edges, it is important to clearly state the chosen unit cell origin; a shift by $(a/2, 0, 0)$ changes the labeling $L_4^+ \leftrightarrow L_4^-$ of the irreducible representations.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 71.20.Nr; 71.70.Ej; 71.70.Fk

Keywords: Electronic structure; Lead chalcogenides; Tin chalcogenides; Infrared detectors materials; Band symmetries

1. Introduction

The group-IV chalcogenides PbY, SnY (Y = S, Se, and Te) and their alloys are important narrow-gap semiconductors in long wavelength ($>10 \mu\text{m}$) optoelectronics, like infrared detectors and high-output-power pn-junction lasers [1–3]. These IV–VI compounds have the physically

* Corresponding author. Address: Área de Informática, Departamento de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Feira de Santana, Br 116, Km 3, Campus Universitário da UEFS, Feira de Santana, Bahia, Brazil, CEP 44031 460. Tel.: +75 3224 8085.

E-mail address: nilton@ufba.br (N.S. Dantas).

interesting advantage that the lattice vacancies act as shallow acceptors (at excess of chalcogenides, probably due to cation vacancies V_{IV}) and as shallow donors (at metal excess, probably due to anion vacancies V_{VI}) [2]. Hence, hetero pn-junction can be manufactured by only controlling the excess of the group-IV or group-VI elements in an annealing process [3]. Additional extrinsic doping can however enhance the doping character [1,2].

Whereas all three PbY compounds as well as SnTe crystallize in the cubic rock salt structure ($O_h^5 = Fm\bar{3}m$), the SnS and SnSe crystallize in orthorhombic ($D_{2h}^{16} = Pnma$ or $D_{2h}^{17} = Cmc$) phase [4,5]. However, thin films of rock salt SnS and SnSe can be grown epitaxially [4]. Also, the ternaries PbSnS₂ and PbSnSe₂ have NaCl-like structures, and alloys of lead and tin chalcogenides are expected to have NaCl-like crystalline structure [2,4]. Rock salt PbY have a direct fundamental band gap E_g at the L-point of the Brillouin zone (BZ). It is known [6] that these chalcogenides have a negative pressure coefficient and a positive temperature dependence of the band gap. The irreducible representation (IR), that is the group-theoretical symmetry, of the valence-band (VB) state is L_4^+ and the IR of the conduction-band (CB) state is L_4^- . (Here, we use the notation of Koster et al. [7] where L_4^\pm is equivalent to L_6^\pm in other published work.) Rock salt SnY are much less investigated compared with PbY. SnTe is known to have opposite character of its band-edge character; the CB has L_4^+ and the VB has L_4^- symmetry at the L-point. Due to this difference of the L-point band edges an unusual effect occurs for the alloys of PbTe and SnTe, namely that the band-gap energy of $Pb_{1-x}Sn_xTe$ is linearly decreasing from ~ 0.2 eV to 0 eV for increasing Sn content in the range $0 \leq x \leq 0.35$, and linearly increasing from 0 eV to ~ 0.3 eV in the range $0.35 \leq x \leq 1$ [3]. Similar effect has been observed also for the $Pb_{1-x}Sn_xSe$ alloys [3]. Understanding the details of the electronic band edges in these lead-tin alloys is thus crucial for designing efficient optoelectronic devices based on these chalcogenides.

In this work, we analyze the electronic structure near the band edges of PbY and SnY using a full-potential density functional method and the Kohn-Sham Hamiltonian [8]. The IRs of the eigenstates are determined by a group-theoretical analysis [7]. We report that although the PbY and SnY exhibit different band gap physics at their equilibrium cell volumes, the electronic band-edge structures of all these six chalcogenides are qualitatively very similar considering a variation of the pressure over a large region.

We find that it is important to analyze the band edges both excluding and including the spin-orbit (SO) coupling in order to fully understand the details of the electronic structure of these chalcogenides. For instance, when excluding the SO coupling the SnY are zero-gap materials at the equilibrium volume due to a required accidental degeneracy along the LW-line. Inclusion of the SO coupling opens an energy gap but this gap is located along the LW-line and thus away from the symmetry L-point,

in contrast to PbY which have their band gap at the L-point.

2. Computational method

The calculations are based on the all-electron and full-potential linearized augmented plane wave (FPLAPW) method WIEN2 k [8], using the Kohn-Sham single-electron equation [9,10] with the Perdew–Wang (PW) exchange-correlation potential [11] within the local density approximation (LDA). The interaction potential is converged with a k -mesh of 47 k -points in the irreducible Brillouin zone (BZ) and using the tetrahedron integration method. The density-of-states (DOS) is obtained with a k -mesh of 286 k -points. The plane wave cut-off K_{max} is determined by $R_{mt} \cdot K_{max} = 9$, where the muffin-tin radius R_{mt} is 1.4 Å which implies about 300 plane waves. The eigenfunctions $\psi_{jk}(\mathbf{r})$ are described by plane waves in the interstitial region, and in the atomic region by spherical harmonics with $l \leq 12$ and a none-spherical contribution for $l \leq 4$ [12]. The potential is constructed by the plane waves and spherical harmonics $l \leq 6$. The present FPLAPW code uses a scalar-relativistic Hamiltonian [13,14] and the SO coupling is included as in the second variational scheme. We calculate the electronic band-edge structure both excluding and including the SO coupling. In the latter case, the SO coupling is included in the self-consistent field iteration of the interaction potential.

The electronic structure and the DOS are calculated with the experimental lattice constants $a(\text{Expt})$. The optimized LDA lattice constants (Table 1) are only $\sim 1.5\%$ smaller than the experimental values. Also, the calculated and measured bulk modulus agree rather well (Table 1).

We show in this work that it is important to calculate the electronic band structure both without and with the SO interaction to fully understand the pressure coefficient $\partial E_g / \partial p$ of PbY and SnY. We analyze the symmetries of the CB states E_c and the VB states E_v using a group-theoretical determination of the IRs of the eigenstates at the specific k -points [7,16]. These eigenstates are represented by the single- and double-group IRs when SO coupling is excluded and included, respectively. The labeling of the

Table 1
Optimized lattice constants $a(\text{LDA})$ in units of Ångström of rock salt PbY and SnY (Y = S, Se, and Te) from the fully relativistic FPLAPW/LDA calculations and using the PW exchange-correlation potential

	PbS	PbSe	PbTe	SnS	SnSe	SnTe
$a(\text{LDA})$	5.841	6.036	6.381	5.698	5.904	6.242
$a(\text{Expt})$	5.936	6.117	6.462	5.800 ^a	5.990 ^a	6.315
$B(\text{LDA})$	65.1	59.4	49.0	66.5	61.9	50.7
$B(\text{Expt})$	62.2	41	40			37.8

The bulk modulus B [in units of GPa] is determined from the Birch–Murnaghan equation-of-state [15]. The experimental lattice constants $a(\text{Expt})$ are from Ref. [5], and the measured bulk modulus $B(\text{Expt})$ are from 2.

^a Epitaxially grown thin films.

Table 2
Character table of the point group D_{3d} according to Ref. [7], for the L-point in rock salt structure

D_{3d}	E	$2C_3$	$3C_2$	I	$2iC_3$	$3iC_2$
L_1^+	1	1	1	1	1	1
L_2^+	1	1	-1	1	1	-1
L_3^+	2	-1	0	2	-1	0
L_1^-	1	1	1	-1	-1	-1
L_2^-	1	1	-1	-1	-1	1
L_3^-	2	-1	0	-2	1	0
L_4^+	2	1	0	2	1	0
L_5^+	1	-1	i	1	-1	i
L_6^+	1	-1	$-i$	1	-1	$-i$
L_4^-	2	1	0	-2	-1	0
L_5^-	1	-1	i	-1	1	$-i$
L_6^-	1	-1	$-i$	-1	1	i

The 12 symmetry operations are: the unity operation E , two 120° rotation operators C_3 , three 180° rotation operators C_2 , followed by same operations times the inversion I . The negative symmetry operations of the double-group are not presented, see Ref. [7].

IRs can sometimes depend on the choice of referenced character tables. We use the notation according to Koster et al. [7] for which the single degenerate IRs at the L-point are L_1^\pm , L_2^\pm , L_5^\pm , and L_6^\pm whereas L_3^\pm and L_4^\pm are the double degenerate IRs (see Table 2). The L_1^\pm , L_2^\pm , and L_3^\pm belong to the single-group IRs (spin-independent) and L_4^\pm , L_5^\pm and L_6^\pm are the additional double-group IRs (spin-dependent). Here, the + and - signs represent symmetric and antisymmetric eigenstate, respectively, with respect to the spatial inversion transformation. The IRs L_4^\pm in this work are equivalent to L_6^\pm in many earlier published articles, see for instance Refs. [2,6].

The labeling of the IRs depends not only on the choice of character table, but it can also depend on the choice of origin of the unit cell. The reason is that the IRs are labeled according to point-group representations and the translation operator \mathbf{t} is partly described by a phase factor $\exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{t})$ which is not included in the IR labeling [16]. From this phase factor one can derive that a shift of the

origin by $\Delta\mathbf{t} = (a/2, 0, 0)$ will change the character of the D_{3d} IRs by $\{1, 1, -1, -1, -1, 1\}$ for the classes $\{E, 2C_3, 3C_2, I, 2iC_3, 3iC_2\}$ thereby changing $L_1^\pm \leftrightarrow L_2^\mp$, $L_3^\pm \leftrightarrow L_3^\mp$, $L_4^\pm \leftrightarrow L_4^\mp$ and $L_{5,6}^\pm \leftrightarrow L_{6,5}^\mp$. Thus the symmetric and antisymmetric characters changes at the L-point.

To demonstrate this, we plot in Fig. 1 the L-point eigenfunctions of PbSe at the VB maximum $\psi_{vL}(\mathbf{r})$ and the CB minimum $\psi_{cL}(\mathbf{r})$. We choose the spatial (111)-direction. In Fig. 1a a Pb atom is positioned at the origin. Here, the VB state ($j = v$) is L_4^- antisymmetric with respect to spatial inversion about the Pb atom at (0,0,0). However, from Fig. 1a it is also obvious that the VB state L_4^- is symmetric about the Se atom at (1,1,1)/2. Therefore, and according to the group theory, shifting the origin by $\Delta\mathbf{t} = (a/2, 0, 0)$ so that a Se atom is positioned at the origin, and then perform a new calculation yields a symmetric L_4^+ VB state, see Fig. 1b. Consequently, the symmetric CB state L_4^+ with a Pb at origin is changed to an antisymmetric L_4^- state when a Se is at origin. Notice that this change of the IR labeling will not change any physical properties of the crystal. However, when analyzing and discussing the IRs of these structures, it is necessary to state the choice of origin. Henceforth, we only use cells with a metal atom (Pb or Sn) at the origin.

3. Electronic band structure

The electronic band structure of PbY and SnY along the main symmetry lines are presented in Fig. 2, where SO interaction is included. We have chosen to use the experimental lattice constants [4,5], and the energy is referenced to the VB maximum E_v . The LDA is known to underestimate the band-gap energy of semiconductors and insulators, and we therefore analyze only the qualitatively effects on the band-edges and the pressure dependence. The calculated band structures of PbY are similar to earlier published work (see Refs. [6,17–20] and references therein),

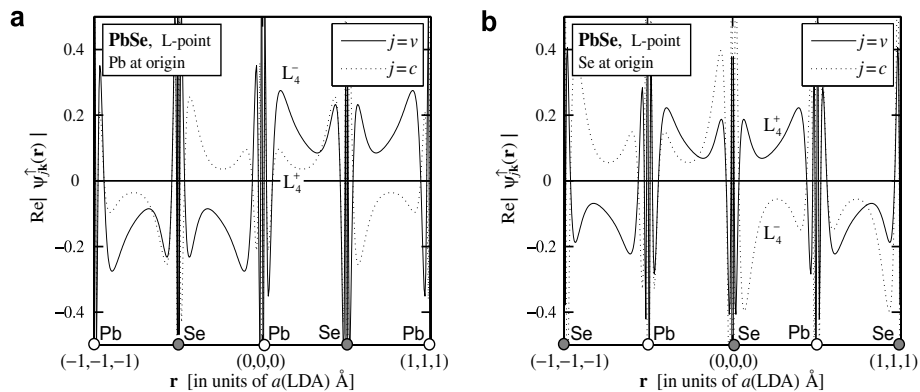


Fig. 1. Real part spin-up component $\sigma = \uparrow$ of the PbSe eigenfunction $\psi_{\mathbf{k}}^{\uparrow}(\mathbf{r})$ at $\mathbf{k} = (1,1,1)\pi/a = \text{L-point}$ and along the spatially (111)-direction with (a) a cation Pb at origin, and (b) an anion Se at origin, demonstrating the change in labeling of the IRs due to choice of origin. The VB maximum is represented by the solid lines ($j = v$) and the CB minimum is represented by the dotted lines ($j = c$).

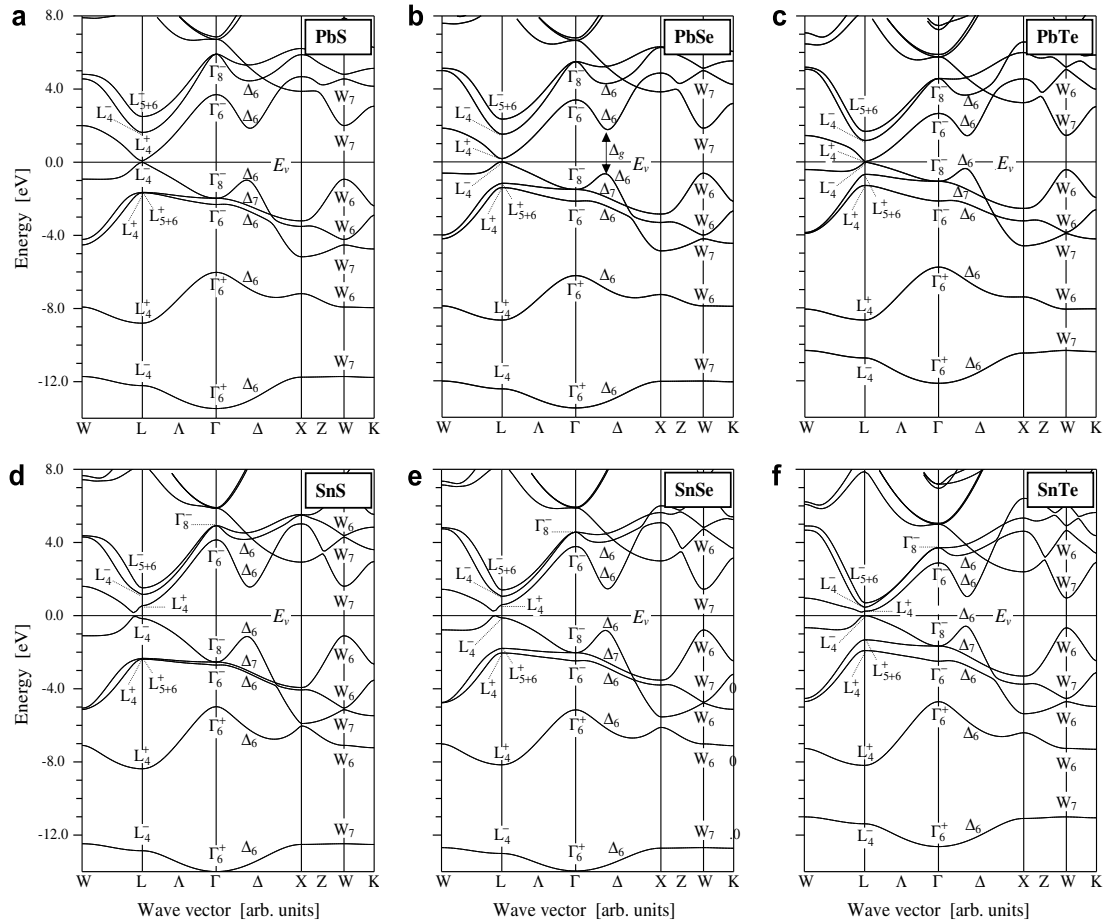


Fig. 2. Electronic band structure of PbY and SnY (Y = S, Se, and Te) from the FPLAPW/LDA calculations and with the experimental lattice constants $a(\text{Expt})$. The energies are referenced to the VB maximum E_v . The SO interaction is included and the double-group IRs are given for the crystals with a Pb or Sn atom at the origin.

but there are some differences, probably due to different computational method and the chosen exchange-correlation potential.

The atomic- and angular-resolved DOS are presented in Fig. 3. All six chalcogenides have very similar electronic structures and DOS, and they have all direct fundamental band gap E_g . These DOS suggest that the materials can easily be alloyed without creating additional localized state. The main difference between the VBs of PbY and of SnY is that in PbY the cation s -like states at ~ 8 eV below the VB maximum are separated from the cation-anion p -like states in the region -4 to 0 eV. Overall, the DOS, the band structure, and the IRs are comparable between these six chalcogenides, and one would expect similar band-edge physics for all these materials. However, one interesting difference between PbY and SnY is that whereas PbY have their band gap E_g at the L-point, the SnY have their energy gap along the LW-direction, slightly away from the symmetry L-point; this is most evident for SnS.

The region around L and W is very important for the optical response in the lead-tin alloys [6,21], and a deeper

understanding of the band edges in this region is needed. In Table 3, the energy gaps at different location in the BZ are presented, and in Fig. 4 we show the trends of the gap energy versus anion size. Whereas there is no clear trend for the energy gap near or at the L-point [$E_g(L)$ and $E_g(L)$], there is a clear trend of decreasing gap energy at the W- and Γ -point [$E_g(W)$ and $E_g(\Gamma)$] for increasing anion size. Both PbY and SnY have similar change in the energy with respect to the anion size at these two k-points, and also for the gap $E_g(\Delta_g)$ along the $\Gamma X \equiv \Delta$ -line. The experimental low-temperature band-gap energies for PbY and SnY are between 0.14 eV and 0.29 eV [2,5]. To our knowledge there is no experimental data for the energy gap of rock salt SnS and SnSe.

By comparing the calculated energy gaps with and without including the SO coupling, it is clear that the SO interaction decreases the L-point energy gap $E_g(L)$ for PbY and increases it for SnY. At the W- and the Γ -points the SO interaction decreases the gap in both PbY and SnY. The Γ -point SO split-off energies Δ_{SO}^v and Δ_{SO}^c are much smaller in SnY compared to PbY, and these split-off energies

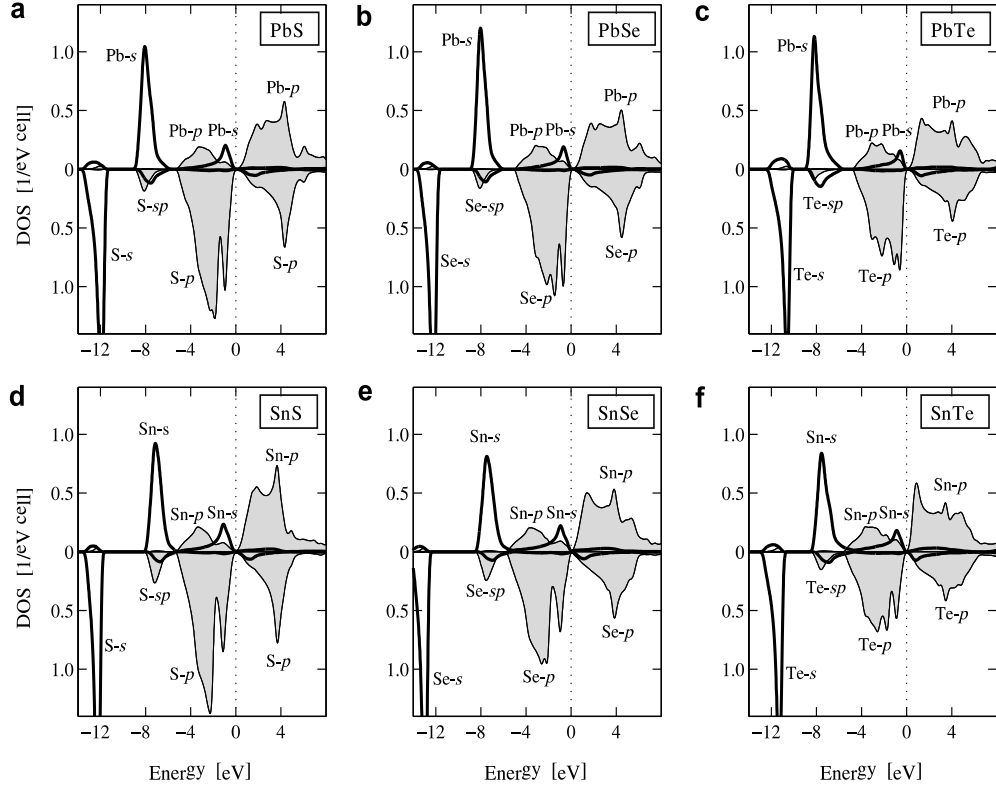


Fig. 3. Angular resolved density-of-states of PbY and SnY from Fig. 2 using a Gaussian broadening of 0.13 eV. Upper and lower panels show the cation and anion contribution, respectively.

Table 3

Electronic band-edge gaps (in units of eV) at the L-point $E_g(L)$, W-point $E_g(W)$, Γ -point $E_g(\Gamma)$, along the A-line $E_g(\Delta_g)$, and the fundamental band gap E_g both excluding and including the SO interaction

	PbS	PbSe	PbTe	SnS	SnSe	SnTe
<i>Excluding SO coupling</i>						
$E_g(L)$	0.27	0.20	0.67	0.67	0.67	0.09
$E_g(W)$	3.10	2.61	1.98	3.99	2.23	1.62
$E_g(\Gamma)$	7.25	6.52	5.36	7.25	6.47	5.37
$E_g(\Delta_g)$	3.13	2.68	2.17	2.75	2.31	1.88
E_g	0.27	0.27	0.67	0	0	0
<i>Including SO coupling</i>						
$E_g(L)$	0.07	0.17	0.01	0.71	0.72	0.24
$E_g(W)$	2.92	2.46	1.86	2.69	2.21	1.61
$E_g(\Gamma)$	5.75	4.90	3.72	6.67	5.80	4.54
Δ_{SO}^c	0.34	0.64	1.08	0.17	0.45	0.83
Δ_{SO}^v	2.21	2.10	1.91	0.78	0.78	0.83
$E_g(\Delta_g)$	2.86	2.45	2.03	2.72	2.29	1.88
E_g	0.07	0.17	0.01	0.29	0.27	0.19
$E_g(\text{Expt})$	0.29	0.14	0.19			0.19

The spin-orbit split-off energies at the Γ -point $\Delta_{SO}^c(\Gamma)$ are the splits at the uppermost VB and the lowest CB (see Fig. 6). The experimental data are from Refs. [5].

increase for heavier anions, especially for the VB split-off energy Δ_{SO}^v . Moreover, the CB split-off energy Δ_{SO}^c is larger than Δ_{SO}^v which is more evident in PbY compared to SnY.

4. Pressure dependence of the band gaps

The rather unusual pressure $\partial E_g(L)/\partial p$ and temperature $\partial E_g(L)/\partial T$ dependences of the L-point band gap in PbY have been studied both experimentally and theoretically ([2,6], and references therein). Compressing a semiconductor normally increases the gap energy due to the sp bonding and antibonding separation, but in PbY it is the opposite. The L-point gap decreases for positive hydrostatic pressure. Similarly, the gap in PbY increases when the temperature increases. These unusual pressure and temperature behaviors have been explained in terms of the symmetric L_4^+ VB state and the antisymmetric L_4^- CB state [2,6]. For SnTe this band-edge properties is the opposite: the VB state is L_4^- and the CB state is L_4^+ , and as a result the pressure coefficient $\partial E_g(L)/\partial p$ is positive like most semiconductors. By alloying PbTe with SnTe, this band-edge states have to shift for a certain cation composition, and therefore the $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ has $E_g = 0$ eV for $x \approx 0.35$ eV, at which the symmetry of the band edges changes [2]. Moreover, the temperature dependence of SnTe is not fully established. Whereas the measurements [22] indicate positive $\partial E_g(L)/\partial T$ the calculations [23] and the analysis of the IRs at the band edges show negative $\partial E_g(L)/\partial T$.

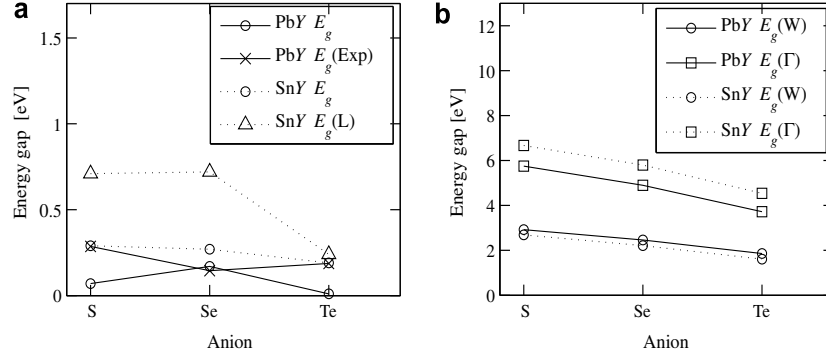


Fig. 4. Calculated FPLAPW/LDA band-gap energies of PbY and SnY as functions of the anions S, Se, and Te. (a) The fundamental band gap E_g (circles) and the band-gap at the L-point for SnY (triangles). The measured fundamental band-gap energy (Ref. [5]) of PbY is marked by crosses. (b) Band-gap energies at the W-point (circles) and Γ -point (squares). SO interaction is included.

Our LDA calculations of the band-gap pressure coefficients for different k-points (Table 4) show positive values for all six materials and all k-points except for the almost zero value for the gap at Δ_g in SnTe. Incorrectly, the present LDA yields thus positive pressure coefficient for the L-point band gap in PbY. The reason for this is the incorrect band-edge IRs for PbY (see Fig. 2) at the L-point. This is also somewhat different from similar calculations [17]; this could be due to different computational method and/or different exchange-correlation potential. The incorrect LDA band-edge IRs will be discussed further in the next section, and in Table 4 the corrected pressure coefficients for PbY include a change of the VB and CB IRs.

In Fig. 5, the trends of the pressure coefficient with respect to the anion size are presented. The pressure coefficients of the fundamental band gap $\partial E_g/\partial p$ in SnY are much smaller than the corresponding values at the L-point. Also, the absolute values of the L-point pressure coefficients $\partial E_g(L)/\partial p$ are larger for SnS and SnSe compared to PbY. The underlying reason for this is discussed in the next session. Although SnTe has similar electronic structure as the other five other chalcogenides, the pressure coefficients are much smaller in SnTe. We explain this phenomena from the closely lying CB states L_4^+ , L_4^- , and

L_{5+6}^- at the L-point in SnTe (see Fig. 2). All these bands will be affected by the applied pressure and counteract a change in the band edges. For rather moderate pressure (~ 5.0 GPa) the L_4^+ CB is actually moved above the L_{5+6}^- states. Moreover, although we obtain a negative pressure coefficient for the Δ_g -point in SnTe, the band gap along the WL-line has positive $\partial E_g/\partial p$. The present calculations support the earlier theoretical study [23] and can thus not support a positive temperature coefficient as the room-temperature measurements show [22]. However, since SnTe has several CBs near the lowest CB minimum and a VB maximum away from the L-point, we suggest further theoretical and experimental studies on SnTe to better understand the pressure and temperature behavior of this material.

5. Symmetry of the L-point band-edges

From Fig. 6 one can start to understand the different band-edge physics of PbY compared with SnY. The figure shows the band structure around the L-point for PbSe and SnSe; the band structure of the three PbY compounds are similar and the three SnY compounds are similar. Without the SO coupling PbSe (Fig. 6a) has a small energy gap at the L-point with the band-edge symmetry $L_2^s/L_1^t = L_2^-/L_1^+$ where this notation means that the CB state has IR L_2^s and the VB state has IR L_1^t . Including the SO (Fig. 6b) means that $L_{1,2}^\pm \otimes D_{1/2} = L_4^\pm$ which should imply a L_4^-/L_4^+ band edge. However, the LDA changes the states at the L-point to L_4^+/L_4^- . This originates from the underestimate of the band gap in the LDA. Moreover, the shift is allowed in the rock salt structure since both L_4^+ and L_4^- turn into Q_{3+4} and λ_4 away from the L-point according to the group theory of energy bands. This condition is important because that makes it possible to shift the L_4^+ and L_4^- states only at the L-point without changing the symmetry of the whole band, that is, without changing the IRs away from the L-point.

The situation is different for SnSe, especially in the absence of the SO interactions (Fig. 6c). Now the CB and VB states have L_1^+/L_2^- which is opposite from PbSe.

Table 4

Pressure coefficient $\partial E_g/\partial p$ (in units of meV/GPa) of the band gaps at the Γ -, L-, W-, Δ_g -points, as well as at the fundamental band gap (see Table 3) obtained from the fully relativistic FPLAPW/LDA

	PbS	PbSe	PbTe	SnS	SnSe	SnTe
$\partial E_g(\Gamma)/\partial p$	123.6	121.3	120.0	137.6	115.6	75.2
$\partial E_g(L)/\partial p$	58.9	59.2	50.1	87.2	79.0	42.6
$\partial E_g(W)/\partial p$	25.9	22.6	17.1	16.0	9.5	0.8
$\partial E_g(\Delta_g)/\partial p$	25.4	25.1	22.4	0.7	5.5	-1.5
$\partial E_g/\partial p$	(58.9)	(59.2)	(50.1)			
	-58.9	-59.2	-50.1	12.8	3.4	4.7
$\partial E_g/\partial p$ (Expt)	-91	-92	-74			88.5

The corrected values of the L-point for PbY include a change of the band-edge IRs L_4^+ and L_4^- (see the main text and Fig. 7), whereas uncorrected LDA results are given within brackets. The experimental values are from Ref. [2].

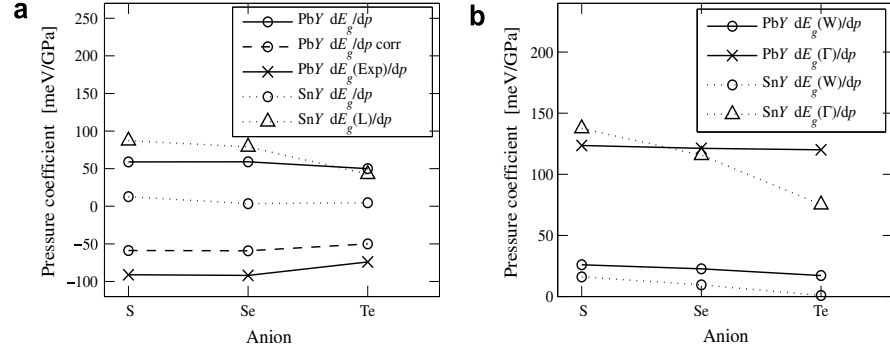


Fig. 5. Calculated FPLAPW/LDA pressure coefficients $\partial E_g/\partial p$. Here, (a) shows the fundamental band gap E_g (circles) and the gaps at the L-point (triangles) for PbY, and SnY, and (b) shows the gaps at the W-point (circles) and Γ -point (squares). Spin-orbit interaction is included. The measured pressure coefficients (Ref. [2]) for PbY are marked in (a) by crosses.

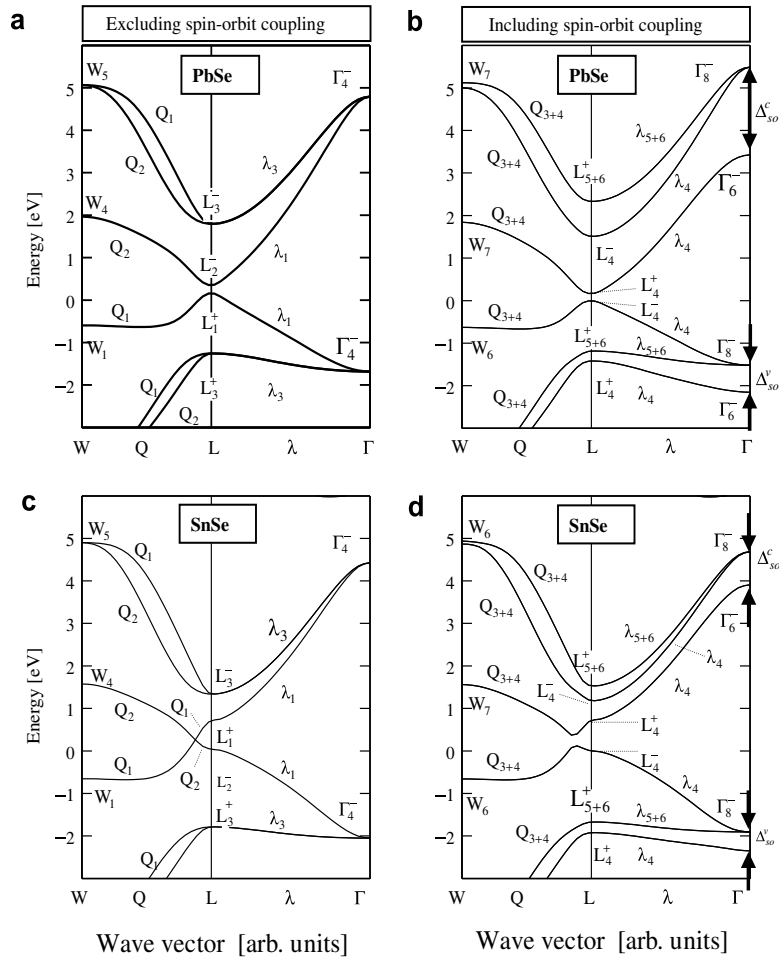


Fig. 6. The electronic band-edges and the IRs near the L-point in PbSe and SnSe. In (a) and (c) the solid lines and the IRs are without the SO interaction and in (b) and (d) the solid lines and the IRs are with SO interaction. The notation of the single- and double-group IRs is from Koster et al. [7] with a Pb atom positioned at the origin. The PbS and PbTe (SnS and SnTe) binaries have very similar appearance as PbSe (SnSe).

However, and very importantly, the IRs of the CB and VB in the WK and WX Γ regions are the same for SnSe as for

PbSe. For instance, both SnSe and PbSe have $W_4 \rightarrow Q_2$ CB states and $W_1 \rightarrow Q_1$ VB states, and since L_1^+ turns into Q_2

whereas L_2^- turns into Q_2 , it is necessary that the CB and VB cross (an accidental degeneracy) along the LW-line (see Fig. 6c). The CB-VB crossing cannot occur along the λ -line because the CB and VB have the same λ_1 symmetry there. Thus, SnY must have zero band-gap energy if SO coupling is excluded due to this accidental degeneracy, which is originating from the L_1^+/L_2^- band edges at the L-point.

Including the SO coupling splits the accidental degeneracy. However, still the fundamental gap is away from the L-point, giving the characteristic band edges of SnY (see Fig. 2). With the SO coupling there cannot be any crossing between the CB and VB because now the $W_7 \rightarrow Q_{3+4}$ and $W_6 \rightarrow Q_{3+4}$ have the same symmetry along the Q-line. These Q_3 and Q_4 IRs are degenerate due to the time-inversal symmetry. Although PbY and SnY have different band-edge physics at their equilibrium volumes (i.e., different IRs, $\partial E_g(L)/\partial p$, and $\partial E_g(L)/\partial T$), these six chalcogenides have actually qualitatively the same band edges considering a variation of the cell volume, see Fig. 7, where we show for PbSe and SnSe the L-point band-gap energy as a function of the lattice constant (and pressure) without (plus marks) and with (circles) the SO interaction. We also present a calculation using the Engel-Vosko (EV) exchange-correlation potential including the SO coupling (triangles).

In region ① the L-point band edge has IRs L^+/L^- both without and with the SO coupling. In this region the pressure coefficients $\partial E_g(L)/\partial p$ is a positive quantity. Moreover, the SO interaction increases the energy gap at the L-point. The CB and VB cross along the LW-line if SO is excluded, and the fundamental gap E_g is along the LW-line, away from the symmetry L-point, if SO is included. By increasing the cell volume, this gap will come closer to the L-point until it reaches it. Then, the region ① turns into region ②.

In region ② the accidental degeneracy without the SO is no longer present, because the CB and VB states are now $L_2^-/L_1^+ \rightarrow Q_2/Q_1 \rightarrow W_4/W_1$. Therefore the materials can in region ② have a non-zero fundamental energy gap also in the absence of the SO interaction; the gap is located at the L-point. Including the SO coupling, the IRs are still L_4^+/L_4^- as in region ①, and thus still a positive pressure dependence of $\partial E_g(L)/\partial p$. Moreover, there is one lattice constant in region ② where $E_g(L)$ has the same value both including and excluding the SO coupling, and around this lattice constant the SO interaction can either increase or decrease the energy gap.

In region ③ the CB and VB states are L^-/L^+ both with and without the SO coupling. Thus, in this region the material has a negative $\partial E_g(L)/\partial p$. The SO interaction decreases the L-point band-gap energy, however this decrease of the gap energy is almost the same value as the increase of the gap in region ①.

The main quantitatively difference between the six chalcogenides is that they have different equilibrium volume with respect to the regions ① to ③. Experimentally, PbY are in region ③ and SnY in region ① or ②. SnTe is close

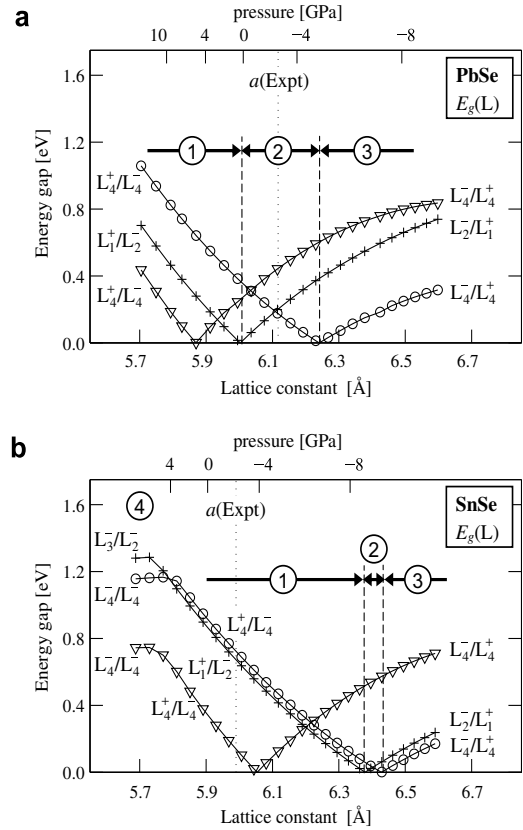


Fig. 7. The energy dependence of the L-point band-edge gap of (a) PbSe and (b) SnSe as function of the lattice constant a (bottom axis) and of the hydrostatic pressure p (top axis). PbS and PbTe (SnS and SnTe) have similar behavior as PbSe (SnSe). Circles and plus marks show $E_g(L)$ including and excluding the SO interaction, respectively. The notation L_2^s/L_1^t represents that the lowest CB state $E_c(L)$ has IR L_2^s and the uppermost VB state $E_v(L)$ has the IR L_1^t . Here, the notation of the single and double-groups IRs is from Koster et al. [7], with a Pb atom positioned at the origin. A calculation with the EV-potential and including the SO interaction is represented by the triangles. The regions ① to ④ are discussed in the main text.

to region ④ where a positive pressure pushes the CB L_4^+ above the L_{5+6}^- state, see also Fig. 2. This explains the rather small values of the pressure coefficient of SnTe (Table 4). The LDA underestimates the $E_g(L)$ gap and can therefore not predict the cell volume where ① \rightarrow ② and ② \rightarrow ③. For SnY the LDA yields correctly a region-① behavior (L^+/L^-) but for PbY the LDA results incorrectly in a region-② behavior. However, small variation in computational details and/or the choice of interaction potential can affect the results since the LDA gap is small for PbY. For instance, the EV-potential [Fig. 7] generates a more accurate region-③ behavior for PbY. The EV-potential is however known to have a disadvantage in determining the total energy, and is therefore not recommended as an exchange-correlation potential.

To demonstrate the effect on the eigenfunction IR due to compression, we show in Fig. 8a the VB ψ_{rL} and CB

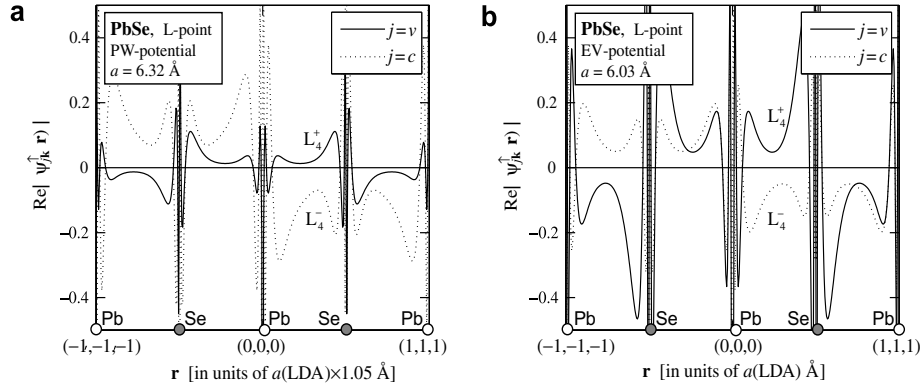


Fig. 8. Same as in Fig. 1, but (a) with $a = 6.32 \text{ \AA}$ and (b) with the EV-potential, showing the change in symmetry due to pressure or choice of exchange-correlation potential.

$\psi_{cL}(\mathbf{r})$ eigenfunctions of PbSe at the L-point for a larger cell volume of $a = 6.32 \text{ \AA}$ (cf. Fig. 1a with $a = 6.04 \text{ \AA}$). With this larger lattice constant the VB state is a symmetric L_4^+ and the CB is an antisymmetric L_4^- . Also, using the EV-potential (Fig. 8b), and with the smaller cell volume, the eigenfunctions have the correct L_4^+/L_4^- band edges. LDA does thus not only underestimate the band-gap energy but also create incorrect IRs in the PbY at the equilibrium volume, and therefore choosing a different exchange-correlation potential can affect the determination of the IR of the band edges in these narrow-gap semiconductors.

6. Summary

To summarize, when discussing the band-edge symmetries it is crucial to state the chosen origin of the unit cell and the chosen character tables. In this work, we have a Pb atom at the origin (except for Fig. 1b) and the IRs are described according to Ref. [7].

SnY have their fundamental band gap away from L symmetry point. Without including the SO coupling, however, there is no gap since the CB and VB cross along the $Q \equiv LW$ line. The reason for this is that without SO coupling the CB/VB states have IRs $L_1^+/L_2^- \rightarrow Q_1/Q_2$ at the L-point and $W_4/W_1 \rightarrow Q_2/Q_1$ at the W-point, thereby it is necessary for the CB and VB to cross $Q_1/Q_2 \rightarrow Q_2/Q_1$ along the Q-line. Also the CB and VB cannot cross in the $\lambda \equiv L\Gamma$ direction because both $L_1^+ \rightarrow \lambda_1$ and $L_2^- \rightarrow \lambda_1$ having the same IR along the λ -line. Including the SO coupling splits this accidental degeneracy along the Q-line and opens a small band gap there. Now, the CB has $L_4^+/L_4^- \rightarrow Q_{3+4}/Q_{3+4} \rightarrow W_7/W_6$. Since both $L_4^+ \rightarrow Q_{3+4}$ and $L_4^- \rightarrow Q_{3+4}$ there is no band-crossing. Since the band gap is induced by the SO coupling, the characteristic CB minimum and VB maximum away from the L-point.

PbY have different band edges compared with SnY. The CB/VB edges have $L_2^-/L_1^+ \rightarrow Q_2/Q_1 \rightarrow W_4/W_1$ symmetries excluding the SO coupling, and there is thus no requirement of an accidental degeneracy along the Q-line. The PbY have therefore none-zero band gap both without

and with SO interaction and the gap is located at with L-point. However, the LDA gives incorrectly L_4^+/L_4^- and such band edge implies a positive pressure coefficient $\partial E_g(L)/\partial p > 0$ which contradicts the measured results. This is an shortcoming of the LDA for which the underestimate of the gap energy generates incorrect band-edge IRs for $a(\text{LDA})$ or $a(\text{Exp})$. With a small increase ($\sim 1.0\%$) of the lattice constant, the correct IRs L_4^-/L_4^+ are obtained with a negative pressure coefficient $\partial E_g(L)/\partial p \approx -50 \text{ meV/GPa}$, which is in rather good agreement with measured data.

All six chalcogenides have qualitatively very similar pressure behavior of the band edges at the L-point. For small lattice constants (i.e., high pressure) PbY and SnY have L_4^+/L_4^- (or L_1^+/L_2^- without the SO interaction) and thus positive $\partial E_g(L)/\partial p$. For large lattice constants (i.e., negative pressure) all six chalcogenides have L_4^-/L_4^+ (or L_2^-/L_1^+) with negative $\partial E_g(L)/\partial p$. Knowing the pressure for the $L_4^+/L_4^- \rightleftharpoons L_4^-/L_4^+$ transition is important for understanding the band-edge physics of chalcogenide epitaxially grown thin films as well of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Y}$ alloys where the lattice constant varies with respect to alloy composition.

Acknowledgements

This work was financially supported by the Swedish Institute (SI), the Swedish Foundation for International Cooperation in Research and Higher Education (STINT), the Swedish Research Council (VR), Brazilian Agencies FAPESB (Bahia), CNPq and REMAN/CNPq.

References

- [1] Y. Horikoshi, in: W.T. Tsang (Ed.), *Semiconductors and Semimetals*, vol. 22, Academic, New York, 1985, p. 93, part C.
- [2] G. Nimtz, B. Schlicht, *Narrow-Gap Semiconductors*, Springer Tracts in Modern Physics, Springer Verlag, New York, 1985, vol. 98.
- [3] I. Melngailis, T.C. Harman, *Semiconductors and Semimetals*, in: R.K. Willardson, A.C. Beer (Eds.), *Infrared Detectors*, vol. 5, Academic Press, New York, 1970.

- [4] Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, second ed., in: P. Villars, L.D. Calvert (Eds.), ASM International, Ohio, 1996.
- [5] O. Madelung (Ed.), Semiconductor – Basic Data, Springer Verlag, Berlin, 1996.
- [6] M.L. Cohen, J.R. Chelikowsky, Electronic and Optical Properties of Semiconductors, second ed., Springer Verlag, New York, 1988.
- [7] G.F. Koster, J.O. Dimmock, R.G. Wheeler, H. Statz, Properties of the Thirty-Two Point Groups, MIT Press, Cambridge, MA, 1963 (C. Persson to be published).
- [8] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn, Universität Wien, Austria, 2001 ISBN : 3-9501031-1-2.
- [9] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys Rev 136 (1964) B864.
- [10] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) A1133.
- [11] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45 (1992) 13244.
- [12] D.J. Singh, Planewaves, Pseudopotentials and LAPW Method, Kluwer Academic Publishers, Massachusetts, 1994.
- [13] R.F. Nalewajski (Ed.), Density Functional Theory II, Springer, Berlin, 1996.
- [14] A.H. MacDonald, W.E. Pickett, D.D. Koelling, J. Phys. C: Solid State Phys. 13 (1980) 2675.
- [15] F. Birch, J. Geophys. Res. 83 (1978) 1257.
- [16] J.F. Cornwell, Group Theory in Physics, vol. 1, Academic Press, London, 1984.
- [17] S. Wei, A. Zunger, Phys. Rev. B 55 (1997) 13605.
- [18] A. Delin, P. Ravindran, O. Eriksson, J.M. Wills, Int. J. Quant. Chem. 69 (1998) 34.
- [19] M. Lach-hab, D.A. Papaconstantopoulos, M.J. Mehl, J. Phys. Chem. Sol. 63 (2002) 83.
- [20] K. Hummer, A. Grüneis, G. Kresse, Phys. Rev. B 75 (2007) 195211.
- [21] N. Souza Dantas, H. Arwin, G. Nzulu, P. H. O. Rappl, A. Ferreira da Silva, C. Persson, Phys. Stat. Solidi., in press.
- [22] K. Murase, S. Sugai, Solid State Commun. 32 (1979) 89.
- [23] M. Iwamatsu, Phys. Stat. Solidi. (B) 150 (1988) K39.

10 ANEXO B - ARTIGO II

Optical characterization of rocksalt $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ alloys

Nilton Souza Dantas^{*,1,2,3}, Hans Arwin⁴, Gabriel Nzulu⁴, Paulo Henrique de Oliveira Rappi³,
Antônio Ferreira da Silva⁵, and Clas Persson¹

¹ Department of Materials Science and Engineering, Royal Institute of Technology, 100 44 Stockholm, Sweden

² Área de Informática, Departamento de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Feira de Santana, 44031-460 Feira de Santana, Ba, Brazil

³ Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, INPE/LAS-C.P. 515, 12210-970 São José dos Campos, SP, Brazil

⁴ Laboratory of Applied Optics, Department of Physics, Chemistry and Biology, Linköping University, 58 183 Linköping, Sweden

⁵ Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, Campus Universitário de Ondina, 40210-340 Salvador, Ba, Brazil

Received 8 June 2007, revised 30 January 2008, accepted 31 January 2008

Published online 26 March 2008

PACS 71.20.Nr, 78.20.Ci, 78.40.Fy

* Corresponding author: e-mail nilton@uefs.br

The optical properties in terms of dielectric function $\varepsilon(\hbar\omega) = \varepsilon_1(\hbar\omega) + i\varepsilon_2(\hbar\omega)$ of rocksalt $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ alloys ($0 \leq x \leq 1$) are investigated experimentally by spectroscopic ellipsometry and theoretically by first-principles electronic band structure calculation. We find a strong optical response in the 0.5–2.0 eV region arising from optical absorption

around the LW-line of the Brillouin zone. The response peak of the imaginary part of the dielectric functions at $E = 1.6$ – 1.8 eV shifts towards lower energies for high Sn compositions as a consequence of narrower W-point band-gap $E_g(\text{W})$ for the Sn-rich alloys.

© 2008 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

1 Introduction The lead-tin telluride alloys, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, are narrow bandgap group-IV–VI semiconductors with NaCl-like crystalline structure. By varying the Sn concentration x from 0 to 1, the direct band-gap energy at the L-point changes non-linearly from $E_g(\text{PbTe}) \approx 0.18$ eV to $E_g(\text{SnTe}) \approx 0.30$ eV, in which the gap occurs at or near the L-point, with $E_g(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}) \approx 0$ eV for $x \approx 0.30$ at low temperatures [1, 2]. This interesting electronic property of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ is used when designing infrared photo detectors [3], diode lasers [4], and thermophotovoltaic energy converters [5]. In this work, we use spectroscopic ellipsometry in the spectral range 0.7–6.5 eV to investigate the linear optical response of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ alloys in terms of the complex dielectric function $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ versus the photon energy $\hbar\omega$. Eleven samples of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 1$) of p-type were grown through molecular beam epitaxy (MBE). Theoretically, we employ the first-principles full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method [8] within the local density approximation (LDA) and with a full relativistic Hamiltonian. The $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ alloy ($x = 0.0, 0.25, 0.50,$

0.75 and 1.0) is modeled by an eight atoms conventional unit cell. Both the calculated dielectric function $\varepsilon(\hbar\omega)$ and absorption coefficient $\alpha(\hbar\omega)$ are presented and compared with the experimental $\varepsilon(\hbar\omega)$ spectra.

2 Sample preparation Eleven samples of p-type $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ($x = 0.0, 0.1, \dots, 1.0$) were grown in a Riber 32P MBE machine, on freshly cleaved BaF_2 (111) substrates having an area of 15×15 mm². The variable Sn contents of the ternary alloys was obtained by adjusting the flux ratio between two separate effusion cells, respectively containing solid sources of the binary compounds PbTe and SnTe, which sublime mainly as molecules. Since $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ has a p-type conductivity character only for $x > 0.25$, with a high density (10^{19} – 10^{20} cm⁻³) of carriers, Te_2 from an additional effusion cell was used to make sure that all samples were p-type, particularly those with $x < 0.25$. The background pressure in the growth chamber was kept below 10^{-9} Torr. The nominal composition x of the epitaxial film was estimated from the ratio between the beam equivalent pressures (BEP) of PbTe and SnTe [6],

whose partial pressures were separately measured by an ion gauge placed at the substrate position, prior and after the growth. For growing this series of samples, the total ($\text{PbTe} + \text{SnTe}$) BEP was kept fixed at 4.6×10^{-6} Torr, while the Te_2 BEP was varied from 8.5×10^{-8} down to zero Torr, as x went from 0 to 1. The nominal substrate temperature was kept at 208 °C, as measured by a thermocouple in the back side of the molybdenum block which held the BaF_2 substrates. Due to optical measurement requirements, the layer thickness was kept about 2 μm for all samples. As estimated by their RHEED pattern, the surfaces of all epilayers were almost atomically flat.

3 Experimental details Spectroscopic ellipsometry was used for determination of the spectral dependence of the complex dielectric function ε versus photon energy $\hbar\omega$. The measurements were performed in air using a variable angle of incidence ellipsometer from J. A. Woollam Co. in the photon energy range 0.73–6.5 eV at the angles of incidences 50, 60, 70 and 80 degrees. The samples were found to have surface layers which so far not are fully characterized; the simple modeling indicates roughness as the main overlayer, possibly intermixed with some oxide. The total thickness varied among the samples and was in the range 5–12 nm. However, from the present measurements it was not possible to extract the detailed properties of these overlayers and a surface roughness of 8 nm was assumed for all samples. The measured ellipsometry data were thus evaluated in a three-phase model with a substrate, a roughness layer and an air ambient. The roughness layer was modeled with the Bruggeman effective medium approximation [7] assuming 50% air and 50% bulk material and a fixed thickness of 8 nm, and the complex-valued bulk dielectric function $\varepsilon(\hbar\omega) = \varepsilon_1(\hbar\omega) + i\varepsilon_2(\hbar\omega)$ was fitted on a wavelength-by-wavelength basis using all angles of incidence.

4 Computational details Theoretically, we employ the first-principles FPLAPW method [8] within the LDA, and with a full relativistic Hamiltonian; that is, the core

states are treated fully relativistic and including spin–orbit interaction as a perturbation to the scalar-relativistic self-consistent field calculation. A detailed description of the electronic band structure of PbSn and PbTe are found in [9]. In that work, we also show how the spin–orbit interaction affects the band structure and its pressure coefficients. The $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ alloy is modeled by an eight atoms conventional NaCl-like unit cell. This $\text{Pb}_{4-n}\text{Sn}_n\text{Te}_4$ cells ($n = 0, 1, \dots, 4$) represent thus $x = 0.0, 0.25, 0.50, 0.75$, and 1.0, and has thus periodic sublattices of the Pb and Sn atoms. We use experimental lattice constants for the PbTe and SnTe binaries [8] and applying the Vegard’s law for the alloys, which is justified by the experimental lattice constant of NaCl-like PbSnTe_2 [10] as well as with our pseudopotential volume optimization of $\text{Pb}_{4-n}\text{Sn}_n\text{Te}_4$ [11]. The all-electron potential is converged with 64 k -points in the irreducible Brillouin zone (BZ) and with $R_{\text{mt}} \cdot K_{\text{max}} = 8$, where $R_{\text{mt}} = 1.53 \text{ \AA}$ is the muffin-tin radius of the cations as well as of the anions; this corresponds to about 650 plane waves. The imaginary part $\varepsilon_2(\hbar\omega)$ of the dielectric function is obtained from the electronic structure through the joint density-of-states and the momentum matrix elements p (in the long wavelength limit, i.e. $q \rightarrow 0$) [12]:

$$\varepsilon_2^{ij}(\hbar\omega) = \frac{4\hbar\pi^2 e^2}{\Omega m^2 \omega^2} \sum_{knk'} \langle kn | p_i | kn' \rangle \langle kn' | p_j | kn \rangle \times f_{kn} (1 - f_{kn'}) \delta(E_{kn'} - E_{kn} - \hbar\omega), \quad (1)$$

with a denser mesh of 343 k -points in the irreducible BZ. Here, f_{kn} is the Fermi distribution, e is the electron charge, m its mass, Ω is the volume of unit cell, and $|kn\rangle$ is the crystal wave function corresponding to the n -th eigenvalue E_{kn} with wave vector k . The real part $\varepsilon_1(\hbar\omega)$ of dielectric function is obtained from the Kramers–Kronig transformation relation [12].

5 Results and discussion The measured ellipsometry data are presented in Fig. 1. The real part of the dielectric function (Fig. 1(a)) shows for Sn-rich compounds a

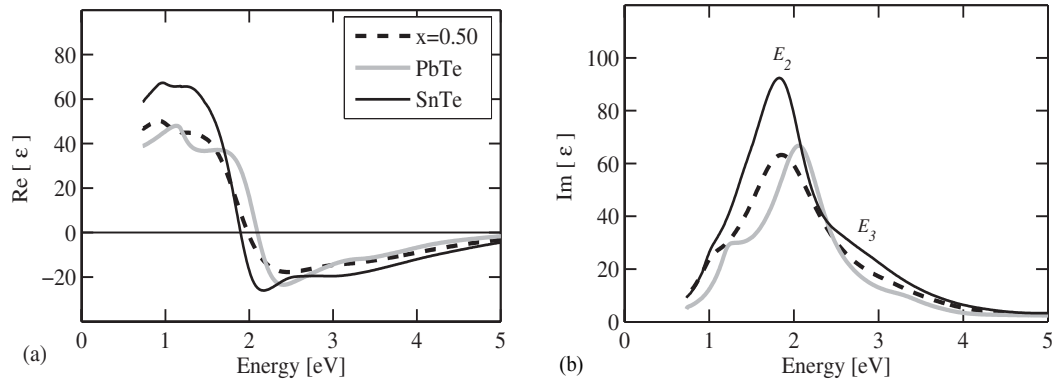


Figure 1 Measured optical response $\langle \varepsilon(\hbar\omega) \rangle = \langle \varepsilon_1(\hbar\omega) \rangle + i\langle \varepsilon_2(\hbar\omega) \rangle$ by spectroscopic ellipsometry.

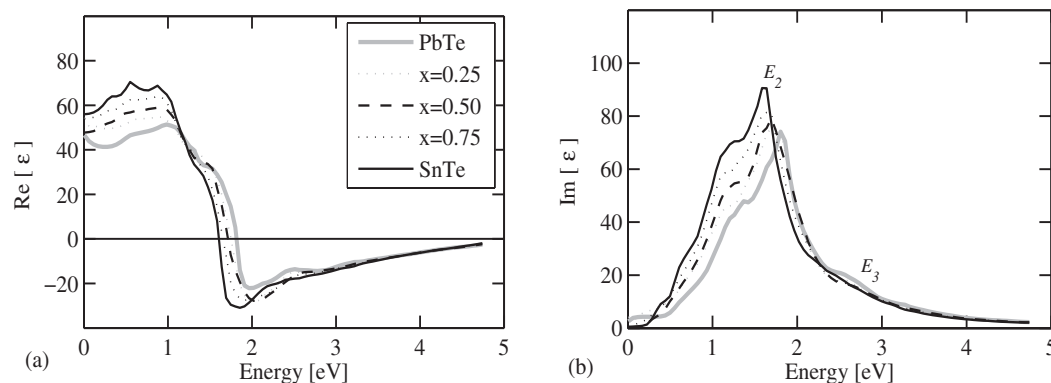


Figure 2 Calculated (a) real and (b) imaginary parts of the dielectric function $\varepsilon(\hbar\omega) = \varepsilon_1(\hbar\omega) + i\varepsilon_2(\hbar\omega)$ for $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, using a fully relativistic FPLAPW/LDA method with a small Lorentz broadening of 0.02 eV.

larger value in the 0.7–1.5 eV region. The Sn-rich spectra shift towards lower photon energies near $\hbar\omega \approx 2$ eV. This shift towards lower energies for Sn-rich compounds is also apparent in the imaginary part of the dielectric function (Fig. 1(b)). The main structures in the spectra are labeled E_1 and E_3 , as proposed in [13]. The spectra indicate a “knee” at about 1–1.2 eV which is more apparent for the Pb-rich compounds.

The calculated dielectric function (Fig. 2) agrees rather well with measured spectra. The LDA is well-known to underestimate the band-gap energy [9] and therefore the position of E_0 critical point is not shown in the theoretical spectra. However, normally the trends in the band gaps and optical properties are accurate within full-potential LDA. The strong optical response in the interval 0.5–2.0 eV (Fig. 2(b)) represents the optical absorption mainly in the LW region of the BZ. The shift of the peak energy E_2 towards lower energies for high Sn compositions is a consequence of smaller band gap E_g at the W-point: $E_2 = 1.81, 1.72, 1.66, 1.64,$ and 1.59 eV and $E_g(\text{W}) = 1.86, 1.73, 1.76, 1.61$ and 1.61 eV for $x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75,$ and 1.00 , for these compositions have a stronger response in the

1 eV region. The calculated “knee” (cf. Fig. 1(b)) at about respectively. Sn-rich alloys have more flat curvature of the lowest conduction band along the LW-line [9], and there 1–1.5 eV appears for both Pb- and Sn-rich compounds. The calculated absorption coefficient [Fig. 3] shows also an energy shift towards lower energies for the Sn-rich alloys; the shift between PbTe and SnTe is about 0.27 eV for $\alpha(\hbar\omega) = 60 \times 10^4/\text{cm}$. The details in the spectra in the lower energy region ($\hbar\omega < 0.3$ eV) cannot be analyzed by the LDA due to incorrect order of the eigenfunction symmetries of the band edges at the L-point [9].

6 Conclusion We have investigated the optical properties of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ alloy using ellipsometry measurements and theoretically using the FPLAPW method. The measured and calculated complex dielectric functions agree well. The strong optical response in the 0.5–2.0 eV region arises from optical band-to-band absorption around the LW symmetry line. The response peak (in imaginary part of dielectric function) at $E_2 = 1.6$ – 1.8 eV shifts towards lower energies for high Sn compositions as a consequence of narrower W-point band-gap $E_g(\text{W})$ for the Sn-rich alloys: $E_g(\text{W}; \text{PbTe}) - E_g(\text{W}; \text{SnTe}) = 0.27$ eV.

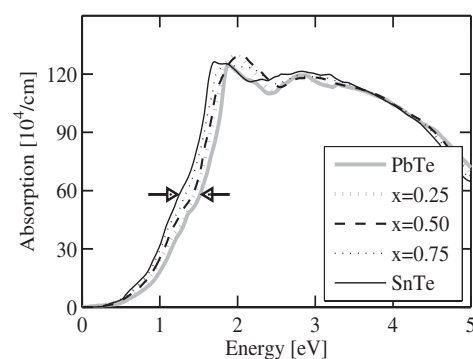


Figure 3 Determined absorption coefficient $\alpha(\hbar\omega)$ obtained from the calculated $\varepsilon(\hbar\omega)$ in Fig. 2. The arrows indicate the difference of 0.27 eV in photon energy at $\alpha(\hbar\omega) = 60 \times 10^4/\text{cm}$.

Acknowledgments This work was financially supported by the Swedish Institute (SI), the Swedish Foundation for International Cooperation in Research and Higher Education (STINT), the Swedish Research Council (VR), Brazilian Agencies FAPESB (Bahia), CNPq and REMAN/CNPq.

References

- [1] J. O. Dimmock, I. Melngailis, and A. J. Strauss, *Phys. Rev. Lett.* **16**, 1193 (1966).
- [2] E. Abramof, S. O. Ferreira, P. H. O. Rappl, H. Closs, and I. N. Bandeira, *J. Appl. Phys.* **82**, 2405 (1997).
- [3] Y. Horikoshi, in: *Semiconductors and Semimetals*, Vol. 22, part C, edited by W. T. Tsang (Academic, New York, 1985), p. 93.
- [4] H. Preier, *Appl. Phys.* **20**, 189 (1979).

- [5] T. K. Chaudhuri, *Int. J. Energy Res.* **16**, 481 (1998).
- [6] P. H. O. Rappl, H. Closs, S. O. Ferreira, E. Abramof, C. Boschetti, P. Motisuke, A. Y. Ueta, and I. N. Bandeira, *J. Cryst. Growth* **191**, 466 (1998).
- [7] D. A. G. von Bruggeman, *Ann. Phys.* **24**, 636 (1935).
- [8] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, 2001), ISBN 3-9501031-1-2.
- [9] N. S. Dantas, A. Ferreira do Silva, and C. Persson, *Opt. Mater.*, DOI: 10.1016/j.optmat.2007.09.001(2007).
- [10] P. Villars and L. D. Calvert (eds.), *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, 2nd ed., Vol. 4 (ASM International, Ohio, 1996).
- [11] G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, R558 (1993).
- [12] C. Ambrosch-Draxl and J. O. Sofo, *Comput. Phys. Commun.* **175**, 1 (2006).
- [13] M. Cardona and D. L. Greenaway, *Phys. Rev.* **133**, A1685 (1964).

11 ANEXO A - ARTIGO III

Electronic Structures and Optical Properties of SbI_3 and BiI_3 Compounds

N. Souza Dantas^{1, 2, 3, 4,*}, J. S. de Almeida², R. Ahuja⁵,
C. Y. An³, I. Pêpe², A. Ferreira da Silva², and C. Persson⁴

¹*Área de Informática, Departamento de Ciências Exatas,
Universidade Estadual de Feira de Santana,
Av. Transnordestina S/N, Novo Horizonte,
44036-900, Feira de Santana, Ba, Brazil*

²*Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia,
Campus Universitário de Ondina, 40210 340 Salvador, Ba, Brazil*

³*Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, INPE/LAS-C.P. 515,
18201 970 São José dos Campos, SP, Brazil*

⁴*Department of Materials Science and Engineering,
Royal Institute of Technology, SE-100 44, Stockholm, Sweden and*

⁵*Condensed Matter Theory Group, Department of Physics,
Uppsala University, Box 550, SE-75122, Uppsala, Sweden*

(Dated: July 16, 2009)

Abstract

The electronic structure and dielectric functions of bismuth tri-iodide, BiI_3 , and antimony tri-iodide, SbI_3 , are investigated theoretically by means of full-potential linear augmented plane wave (FPLAPW) method. Additionally the band gap energies of the two compounds were obtained by using photoconductivity measurements. We found that the spin-orbit (SO) coupling has strong effect on the band gap and on the electronic structure of both BiI_3 and SbI_3 . The calculated dielectric function is compared with experimental data whenever possible. For both materials the band gap energies are in a range $1.82 < E_g < 1.92$ eV.

PACS numbers:

*Electronic address: nilton@uefs.br

I. INTRODUCTION

Bismuth tri-iodide, BiI_3 , and antimony tri-iodide, SbI_3 , are intrinsic wide band gap semiconductors and very promising new materials with large technological applicability in energy conversion and transformation. So far very little is actually known about their physical properties [1]. The band gap energy of BiI_3 has been reported to be between 1.73 eV and 2.18 eV, [2–5]. Recently, the dielectric function of BiI_3 was determined by ellipsometry measurements revealing a band gap energy of 2.0 eV [5]. This work reports the electronic structures, the density of states and its dielectric functions of BiI_3 and SbI_3 by using full potential linearized augmented plane waves (FPLAPW) method. For the band gap energy photoconductivity (PC) measurements were also carried out [8, 9]. The band gap energies obtained experimentally are compared to the energy values calculated from the FPLAPW approach showing a coherent trend between them.

II. EXPERIMENTAL DETAILS

BiI_3 (SbI_3) compound was prepared using bismuth (antimony) spherical shot, 1–2 mm (1.5–3.5 mm), of reported purity of 99.999% -Balzers coating material and Merck resublimed iodide flask of 99.8% purity. The crystals were grown by Bridgman’s method. The elements were reacted in a vacuum of 10^{-4} Torr sealed quartz ampoule of 2 mm thickness, 18 mm inner diameter, and 200 mm length, with the weight ratio obeying the stoichiometric composition of BiI_3 (SbI_3), resulting in a total mass of ≈ 45 g (≈ 48 g). The sealed ampoule was subjected to a temperature of 450°C (650°C) during 96 h to synthesize a homogeneous compound. Since the element iodide has a large vapor pressure, the furnace was heated very slowly ($100^\circ\text{C}/\text{day}$) in order to allow a considerable time for reaction. If Bi (Sb) and I_2 are reacted under a higher heating rate, the released exothermic energy might heat the uncombined I_2 , leading to the possibility of an explosion at the ampoule due to excessive pressure. After reaction, the compound was loaded into another similar cylindrical quartz ampoule, in a vacuum of 10^{-6} Torr and sealed. The confined material was processed by a single sublimation between zones at 250 and 350°C . The resulting material, as small crystals platelets, was ground to powdering in an agate mortar for X-ray powder diffraction measurements employing Ni-filtered $\text{Cu-K}\alpha$ radiation, Philips PW 1840. The X-ray showed

single phase BiI₃ (SbI₃), with the measured intensities of the diffraction peaks agree with those published by the Joint Committee for Powder Diffraction Standards (JCPDS), file 7–269 (7–273) [10]. For photoconductivity measurements cold pressed pellet samples of BiI₃ SbI₃ with 1 mm thickness and 13 mm diameter were prepared by hardened steel die set under 400 MPa pressure. A halogen lamp was used as the light source for the measurements. The light beam passed through a plane diffraction grating (varying between 950 nm to 420 nm), a set of lens and collimator, producing a monochromatic light focused onto a sample holder assembly. For SbI₃ an additional apparatus was included to enhance the signal intensity improving the impedance match and giving a large range of exciting currents. The generated PC signal is processed by using a set of low noise amplifiers, low pass filter and digital voltmeter. The resultant PC spectra are recorded in an acquisition system, which simultaneously displays the wavelength dependent PC intensity as shown in Fig. 5.

III. COMPUTATIONAL CALCULATIONS

In order to study the electronic structures of SbI₃ and BiI₃ we have used the FPLAPW method as it is implemented in the WIEN2k code [11]. The calculations were based on the generalized gradient approximation (GGA) with the Perdew *et al.* [12] approach for exchange and correlation potential. The unit cell was modeled by hexagonal geometric arrange with 24 atoms in unit cell, and 6 inequivalent atoms according to WIEN2k convention, and space group symmetry number 147 (P–3). The self consistent calculation (SCF) was converged with 27 **k**-points in the irreducible Brillouin zone (IBZ) and using the tetrahedron method. The dielectric function and the density-of-states (DOS) are obtained (see Figs. 3, 4, 6 and 7) with a **k**-mesh of 134 **k**-points. The plane wave cut-off K_{max} is determined by $R_{MT} \cdot K_{max} = 8$, where the muffin-tin radius R_{MT} is 1.51 Å for BiI₃ and 1.32 Å for SbI₃ compounds, which implies about 2900 plane waves. The WIEN2k code uses a scalar-relativistic Hamiltonian [15, 16] and the SO coupling is included as a second variational scheme after the SCF potential was converged. Our tests show that inclusion of SO coupling in the SCF interaction does not affect the interaction potential. In order to calculate the electronic structure, DOS, and dielectric function is necessary to find the optimal lattice constant by minimization of the energy of the crystal unit cell. For BiI₃ we found $a = 7.52$ Å and $c = 20.45$ Å, and for SbI₃ they are $a = 7.41$ Å, and $c = 20.67$ Å.

IV. CALCULATION OF DIELECTRIC FUNCTION

The ($\mathbf{q} = 0$) dielectric function was calculated in the momentum representation, which requires the matrix elements of the momentum, \mathbf{p} , between occupied and unoccupied eigenstates. To be specific the imaginary part of the dielectric function, $\varepsilon_2(\omega) \equiv \text{Im}(\varepsilon(\mathbf{q} = 0, \omega))$, was calculated from [14]

$$\varepsilon_2^{ij}(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega m^2 \omega^2} \sum_{\mathbf{k}n\sigma} \langle \mathbf{k}n\sigma | p_i | \mathbf{k}n'\sigma \rangle \langle \mathbf{k}n'\sigma | p_j | \mathbf{k}n\sigma \rangle \times f_{\mathbf{k}n} (1 - f_{\mathbf{k}n'}) \delta(\epsilon_{\mathbf{k}n'} - \epsilon_{\mathbf{k}n} - \hbar\omega) \quad (1)$$

In Eq. 1, e is the electron charge, m the electron mass, Ω is the crystal volume and $f_{\mathbf{k}n}$ is the Fermi distribution function. Moreover, $|\mathbf{k}n\sigma\rangle$ is the crystal wave function corresponding to the n^{th} eigenvalue with crystal momentum \mathbf{k} and spin σ . The summation over the IBZ in Eq. 1 is performed by using linear interpolation on a mesh of uniformly distributed points, i.e., the tetrahedron method. Matrix elements, eigenvalues, and eigenvectors are calculated in the IBZ. The real part of the dielectric function, $\varepsilon_1(\hbar\omega)$, is obtained from $\varepsilon_2(\hbar\omega)$ using the Kramers-Kronig relation, [14]

$$\varepsilon_1(\omega) \equiv \text{Re}(\varepsilon(\mathbf{q} = 0, \omega)) = 1 + \frac{1}{\pi} \int_0^\infty d\omega' \varepsilon_2(\omega') \left(\frac{1}{\omega' - \omega} + \frac{1}{\omega' + \omega} \right) \quad (2)$$

V. RESULTS AND DISCUSSION

Since the optical spectra are calculated from interband transitions, we find it of interest to first describe our calculated electronic structure. For this reason we shown in the Fig. 1 details of the energy band structure without a) and b) with SO coupling, for BiI₃ compound; Figure 2 shows the same for SbI₃. The BiI₃ has direct gap transition at Γ -point without including SO, however the conduction band (CB) minimum towards to the A-point when SO coupling is included; this is interesting because the direct electronic transition at Γ -point has energy 1.51 eV compared to 1.48 eV in the direct electronic transition at A-point. In the SbI₃ the valence band (VB) maximum occur near the Γ -point and the CB minimum is at Γ -point when SO is not included but the CB minimum towards to the A-point when SO is included. The SO interaction has strong effect in the band structure of both materials. The atomic and angular resolved DOS of BiI₃ and SbI₃ are presented in Figs. 3 and 4. The

total DOS has many structures: a) a peak starting at -14.0 eV which comes from s states of the anion and cations, b) a strong peak around -11.5 eV from the cations- s states c) a broad structure starting at -4.0 eV until VB maximum which is composed mainly of the p and d states of both cations and anions; d) the lowest CB came from p states of the cations with small contribution of p states and d states of the anion. Since the p and d states play the rules in the high VB and low CB the SO coupling has strong effect in the band structure of the both materials. The main result of the break of symmetry due the SO coupling is the closing of the gap in both materials. This effect is more important in BiI_3 (see Table I) because in the VB of SbI_3 the presence of $\text{Sb-}s$ states attenuates the closing of the gap.

Figure 5 shows the PC spectra of the BiI_3 and SbI_3 compounds, respectively. The optical band gap energies are obtained from the following relation for allowed direct transitions [6, 8, 9]

$$I = A (\hbar\omega - E_g^{dt})^{1/2}, \quad (3)$$

where I is the PC intensity, A is a normalization coefficient, and $\hbar\omega$ is the photon energy. The value of I has been obtained by an extrapolation of the best-fit line between I^2 and up line to the point where it crosses the ordinate axis [6]. The band gap energy is also evaluated by the derivative of the intensity signal near the fundamental PC edge, leading to the E_g^{dv} [6]. To improve accuracy we have repeated the measurements four times and calculated the respective errors each time. The Table 2 presents $\langle E_g^{dt} \rangle$, $\langle E_g^{dv} \rangle$ and the final band gap energies considered as the average of direct energy transition and its derivatives, $\langle E_g \rangle = (\langle E_g^{dt} \rangle + \langle E_g^{dv} \rangle)/2$. In the Table 3 we show the theoretical and experimental results for band gap energies for each compound.

The Fig. 6 shows the calculated transverse (\perp) a) and longitudinal (\parallel) b) real part (ε_1^\perp and ε_1^\parallel) of the dielectric functions of BiI_3 . The transverse and longitudinal imaginary parts (ε_2^\perp and ε_2^\parallel) are show in c) and d) respectively. In the same figures we show the experimental data extracted from Jellison *et al* [5]. To correct the underestimation of the band gap calculation by exchange and correlation potential used in density functional theory approach we use the scissors operator estimated to 0.56 eV in the dielectric function. Our results agree well on the general profile with experimental data. The difference between perpendicular and parallel dielectric function is due the anisotropy of the material. The theoretical calculation assumes temperature equal to 0 K, therefore the main structures of calculated results is shifted when compared with experemental data. The strong broad peak around 2.8 eV is related with

the direct transitions along the $\Gamma \rightarrow A$ direction. The imaginary part of dielectric function shows a "knee" around 2.2 eV in both perpendicular and parallel calculation. This "knee" can also be seen in Fig. 7 b) too. Due to the flat profile at the edge of VB and CB on the $\Gamma \rightarrow A$ direction the peak related with direct transition is not unique. In Fig. 7 we show the corresponding real part, ε_1^\perp and ε_1^\parallel a) and the imaginary part ε_2^\perp and ε_2^\parallel b) of the dielectric function of SbI₃. To our knowledge, there is no experimental data to compare with our results.

VI. CONCLUSIONS

We have investigated the electronic and optical properties of BiI₃ and SbI₃ compounds using PC measurements and theoretically using the FPLAPW method within the GGA approach. The measured and calculated band gap energies for BiI₃ and SbI₃ are consistent with each other. Our calculations of the dielectric functions compared well in a wide range of energies and general profile with experimental data found in the literature.

VII. ACKNOWLEDGMENTS

This work was financially supported by the Swedish Research Council (VR), Swedish Institute (SI), Swedish Energy Agency (STEM), Brazilian Agencies CNPq, REMAN/CNPq, FAPESB and PRONEX/FAPESB.

-
- [1] D. Nason and L. Keller, *J. Crystal Growth* **156**, 221 (1995).
 - [2] T. Ikari, S. Shigetomi, Y. Koga, H. Nishimura, H. Yayama, and A. Tomokiyo, *Phys. Rev. B* **37**, 886 (1988).
 - [3] V. M. Shmandii, V. K. Miloslavskii, and V. V. Mussil, *Sov. Phys. Solid State* **21**, 1386 (1979).
 - [4] V. I. Vashchenko and V. B. Timofeev, *Sov. Phys. Solid State* **9**, 1242 (1967).
 - [5] G. E. Jellison Jr., J. O. Ramey, and L. A. Boatner, *Phys. Rev. B* **59**, 9718 (1999).
 - [6] A. Ferreira da Silva, N. Veissid, C. Y. An, I. Pepe, N. Barros de Oliveira, and A.V. Batista da Silva, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1930 (1996).
 - [7] M. Gonzales and A. Ibarra, *Phys. Rev. B* **51**, 13786 (1995).

- [8] C. Moyséis Araújo, J. Souza de Almeida, I. Pepe, A. Ferreira da Silva, B. E. Sernelius, J. P. de Souza, and H. Boudinov, *Phys. Rev. B* **62**, 12882 (2000).
- [9] J. I. Pankove, *Optical Process in Semiconductors* (Dover, New York, 1975).
- [10] Powder Diffraction File, published by Joint Committee for Powder Diffraction Standards, **7**, 269 (1993).
- [11] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [12] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865, (1996).
- [13] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975); D. J. Chadi and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **8**, 5747 (1973); S. Froyen, *Phys. Rev. B* **39**, 3168 (1989).
- [14] C. Ambrosch-Draxl and J. O. Sofo, *Comp. Phys. Commun.* **175**, 1 (2006). 19. A. R. Edmonds, "Angular Momentum in Quantum Mechanics" (Princeton University Press, 1974, p. 82); P. M. Oppeneer, T. Maurer, J. Sticht and J. Kübler, *Phys. Rev. B* **45**, 10924 (1992).
- [15] R. F. Nalewajski (Ed.), *Density Functional Theory II* (Springer, Berlin, 1996).
- [16] A. H. MacDonald, W. E. Pickett, and D. D. Koelling, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **13**, 2675 (1980).

TABLE I: Values of the band gap energies for the direct transition at the Γ - and A-point with and without SO coupling. The second column shows the gap without SO coupling and the third shows the gap with SO coupling.

Compound	E_g^Γ (eV)	E_g^A (eV)	gap variation %
BiI ₃	2.44	1.48	-39
SbI ₃	2.03	1.69	-17

TABLE II: Values of the computed average of the band gap energies for the direct transition $\langle E_g^{dt} \rangle$ and the derivative methods $\langle E_g^{dv} \rangle$ and their average between then $\langle E_g \rangle$.

Compound	$\langle E_g^{dt} \rangle$ (eV)	$\langle E_g^{dv} \rangle$ (eV)	$\langle E_g \rangle$ (eV)
SbI ₃	1.894 ± 0.076	1.946 ± 0.078	1.920 ± 0.077
BiI ₃	1.830 ± 0.069	1.815 ± 0.024	1.823 ± 0.050

TABLE III: Values of the band gap energies of the experimental $\langle E_g \rangle$ and the theoretical E_g^{th} results for each compound SbI₃ and BiI₃.

Compound	$\langle E_g \rangle$ (eV)	E_g^{th} (eV)	GGA underestimation (%)
SbI ₃	1.920 ± 0.077	1.48	-23
BiI ₃	1.823 ± 0.050	1.69	-0.07

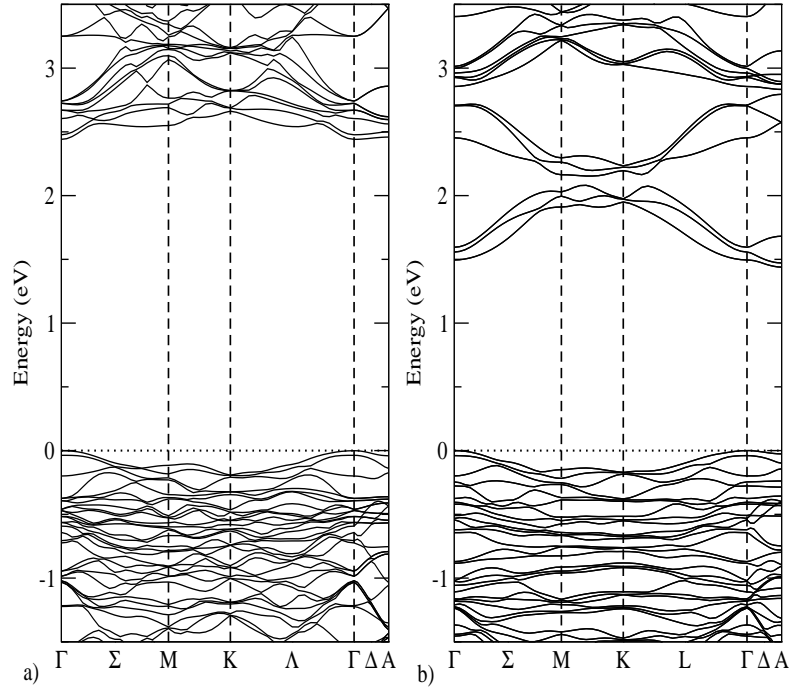


FIG. 1: Electronic band structure of BiI_3 from the FPLAPW/GGA calculations without a) and b) with SO coupling.

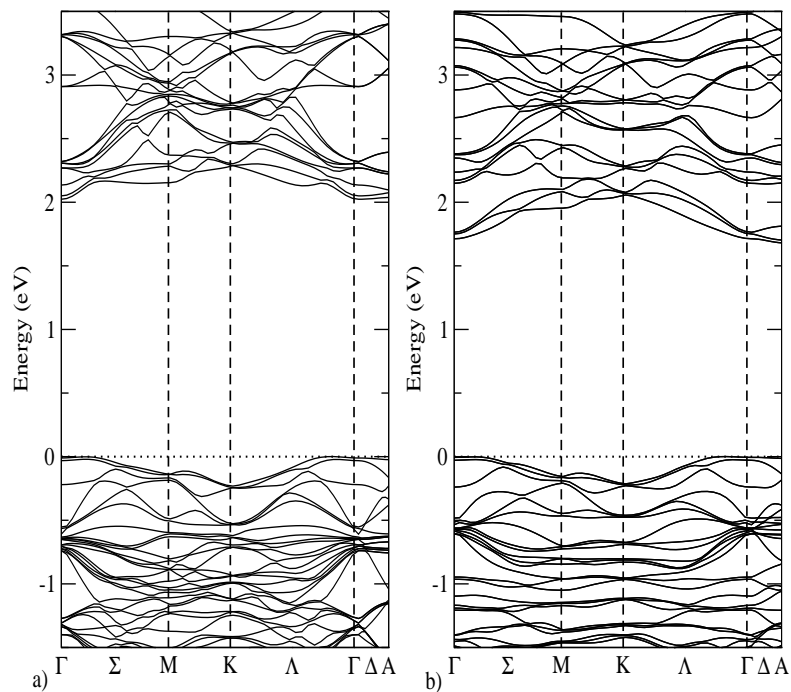


FIG. 2: Electronic band structure of SbI_3 from the FPLAPW/GGA calculations without a) and b) with SO coupling.

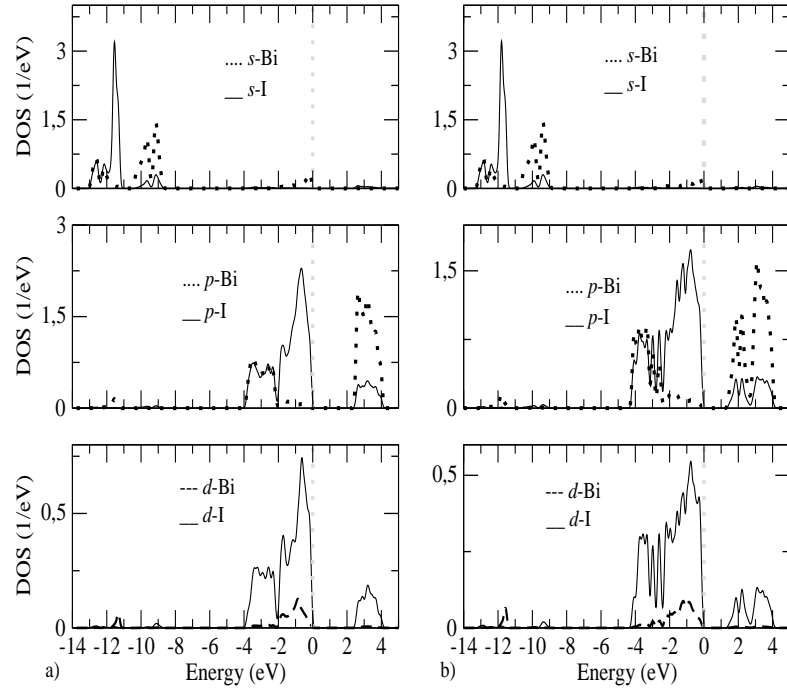


FIG. 3: Angular resolved density-of-states for BiI_3 without a) and b) with SO coupling, using a Gaussian broadening of 0.13 eV.

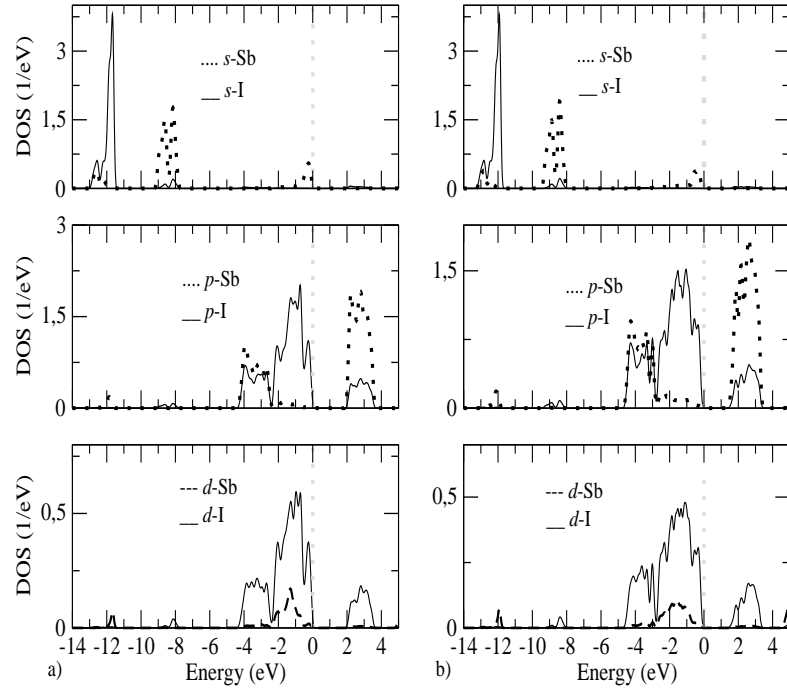


FIG. 4: Angular resolved density-of-states for SbI_3 without a) and b) with SO coupling, using a Gaussian broadening of 0.13 eV.

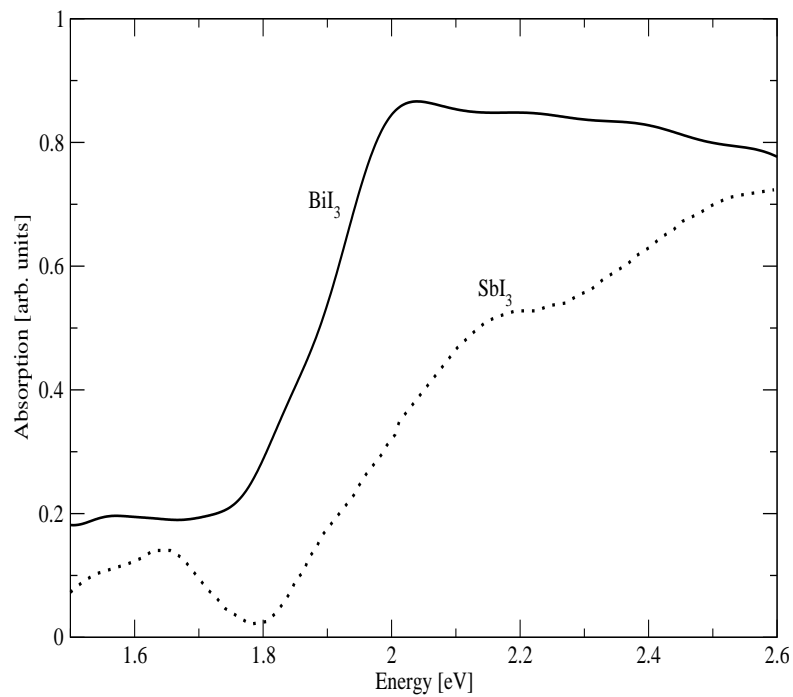


FIG. 5: Room temperature photoconductivity intensity spectra of BiI₃ and SbI₃ as function of photon energy.

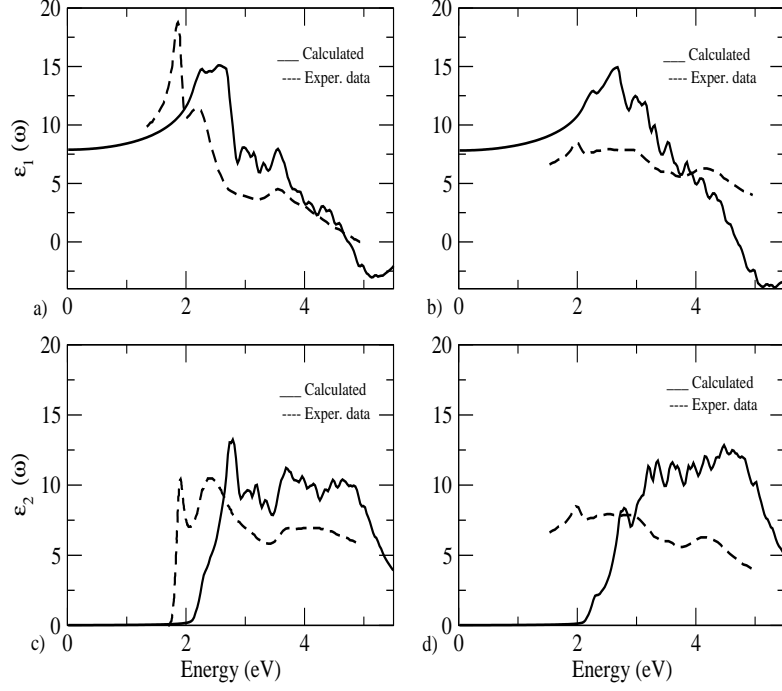


FIG. 6: The upper panel show calculated real part of the pependicular a) and parallel b) dielectric function. The lower panel show the imaginary parts of the perpendicular c) and parallel d), dielectric function $\varepsilon(\hbar\omega) = \varepsilon_1(\hbar\omega) + i\varepsilon_2(\hbar\omega)$ for BiI_3 , using FPLAPW/GGA method, with a small Lorentz broadening of 0.13 eV (the band gap is corrected by scissors operator, 0.56 eV). The dashed line is experimental data from [5].

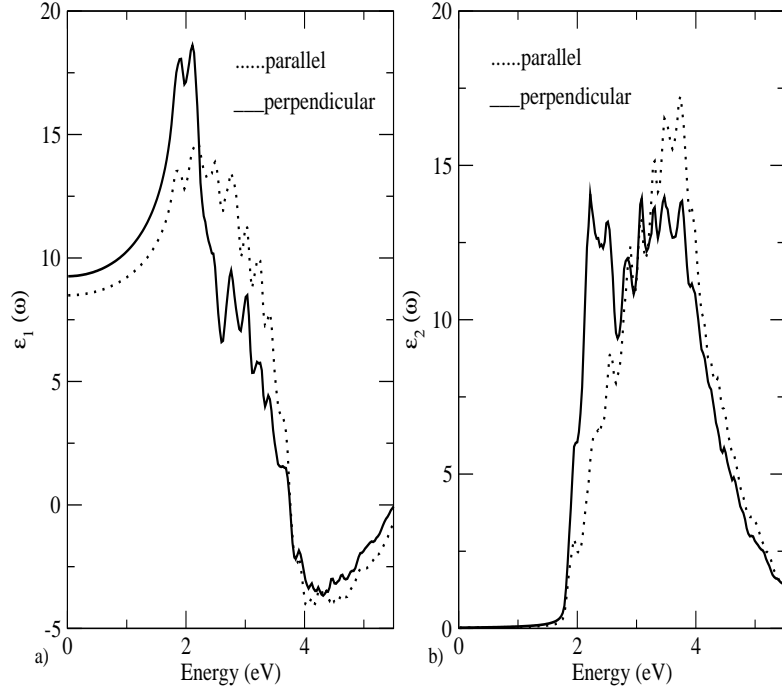


FIG. 7: Calculated real a) and imaginary b) parts of perpendicular (solid line) and parallel (dotted line) dielectric function $\epsilon(\hbar\omega) = \epsilon_1(\hbar\omega) + \epsilon_2(\hbar\omega)$ for SbI_3 , using FPLAPW/GGA method, with a small Lorentz broadening of 0.13 eV. To our knowledge there is not experimental data to SbI_3 dielectric function.

12 ANEXO A - ARTIGO IV



Available online at www.sciencedirect.com



JOURNAL OF **CRYSTAL GROWTH**

Journal of Crystal Growth 281 (2005) 151–160

www.elsevier.com/locate/jcrysgro

Electronic and optical properties of wurtzite and zinc-blende TiN and AlN

A. Ferreira da Silva^{a,*}, N. Souza Dantas^{a,b,c}, J.S. de Almeida^d,
R. Ahuja^d, C. Persson^e

^a*Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, Campus Universitário de Ondina, 40210 340 Salvador, Bahia, Brazil*

^b*Departamento de Ciências Exatas, Área de Informática, Universidade Estadual de Feira de Santana, 44031 460 Feira de Santana, Bahia, Brazil*

^c*Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais-INPE/LAS, 12210-970 S. J. dos Campos, SP, Brazil*

^d*Condensed Matter Theory Group, Department of Physics, Uppsala University, Box 530, SE-751 21 Uppsala, Sweden*

^e*Department of Materials Science and Engineering, Royal Institute of Technology, SE-100 44 Stockholm, Sweden*

Available online 22 April 2005

Abstract

We present calculations of the band structure, density of states and the real and imaginary parts of the dielectric functions in intrinsic TiN and AlN, both for wurtzite and the zinc-blende polytypes. They are based on the local density approximation (LDA) within the density functional theory (DFT), employing the first-principles, full-potential linearized augmented plane wave (FPLAPW) method. We correct the band gap of the AlN by using a quasi-particle method proposed by Bechstedt and Del Sole. The calculated energy gaps, lattice constants and dielectric constants for AlN are in good agreement with available experimental values while for TiN there is no experimental investigation.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Al. Band structure; Al. Dielectric function; Al. FPLAPW; Al. Local density approximation; Al. Optical properties; B1. III-nitrides

1. Introduction

The III-nitrides are wide-band-gap semiconductor materials with low compressibility, good

thermal stability, and with chemical and radiation inertness. The recent technological developments of the group-III nitrides semiconductor compounds cover a wide photon-energy range, which spans from ~ 0.7 eV for InN to ~ 7 eV for BN [1–7], i.e., encompass the near-infrared region extending well into the ultraviolet spectral range, thereby bridging the entire visible spectrum. Therefore, the

*Corresponding author. Tel.: +55 71 247 2033x259; fax: +55 71 235 5592.

E-mail address: ferreira@fis.ufba.br (A. Ferreira da Silva).

III-nitrides are of great importance in the design of optical waveguides in laser diodes. Most of the work reported so far refers to the stable hexagonal wurtzite (wz) phase of the materials. The metastable cubic zinc-blende (zb) modification arises as an advantageous alternative for device applications. However, there is still a lack of knowledge of the basic electronic and optical properties of both the wz and the zb polytypes of TiN and AlN. Although much effort has been made on the growth and characterization of AlN, the TiN compound has not been obtained until now. We expect TiN as a promising electronic material for conductive ceramic.

In the present work, we have performed calculations of the electronic structure, density of states (DOS) and optical properties, as real and imaginary parts of the dielectric functions of TiN and AlN. They are based on the local density approximation (LDA) within the density functional theory (DFT), employing the first-principles, full-potential linearized augmented plane wave (FPLAPW) method [8–11]. We use the exchange-correlation potential of Perdew and Wang (PW) [12]. The band gap has been improved according to a quasi-particle correction. Furthermore, we also investigate the effects on the low-frequency dielectric function due to inclusion of electron–optical phonon interactions.

2. Electronic band structure

The lattice constant a of the zb structure was obtained by minimizing the total energy with respect to the unit cell volume. The hexagonal lattice constants a and c were obtained by minimizing the total energy with respect to changes in the atom positions. The theoretically determined lattice constant parameters are in good agreement with the experimental one.

The LDA is known to underestimate the band-gap energy E_g for semiconductors. We have therefore made an estimate of the correction Δ_g to the band gap of the AlN by using a quasi-particle method proposed by Bechstedt and

Del Sole [8]

$$\Delta_g = \frac{e^2 q_{TF}}{2\pi\epsilon(0)} \int_0^\infty \frac{dt}{1+t^2} [(1-\alpha_p)f(q_{TF}r_A t) + (1+\alpha_p)f(q_{TF}r_B t)]^2, \quad (1a)$$

$$f(x) = \frac{3-10x^2+3x^4}{3(1+x^2)^6}, \quad r_A = \frac{a}{4\pi 1.6},$$

$$r_B = \frac{a}{4\pi 1.8}. \quad (1b)$$

In the above equation, e is the elementary charge, q_{TF} is the Thomas–Fermi wave number, $\epsilon(0)$ is the static dielectric constant, and α_p is the polarity of the interatomic interaction [8,9]. With the QP model we correct the LDA band-gap energies with the constant energy shift Δ_g .

The band gap of zb–AlN is theoretically predicted to be indirect with $E_g + \Delta_g = 5.11$ eV. The experimental data indicate that zb–AlN is an indirect semiconductor with a band-gap energy of ~ 5.34 eV. The band gap of TiN is not established either experimentally or theoretically, and our calculated LDA value for zb–TiN is 0.0 eV which is similar to the calculated band-gap energy of Zaoui [13]. Since the FPLAPW calculation with the LDA potential gives metallic ground state for zb–TiN, a correction can be obtained with an estimate of low-frequency limit of the dielectric function. The LDA + Δ_g fundamental band gap of wz–AlN is $E_g + \Delta_g = 6.05$ eV, which is close to the measured values of 6.11 and 6.28 eV [14,15]. The calculations for wz–TiN are presented as well presenting similar results as for zb structure.

Within the linear response theory the dielectric function in the long wavelength limit ($\mathbf{q} = \mathbf{0}$) is calculated directly from the electronic structure via the joint DOS and the optical matrix elements

$$\epsilon_2^{xy}(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega m_0^2 \omega^2} \sum_{\mathbf{k}, j, \sigma} \langle \mathbf{k}, j, \sigma | \hat{p}_x | \mathbf{k}, j', \sigma \rangle \langle \mathbf{k}, j', \sigma | \hat{p}_y | \mathbf{k}, j, \sigma \rangle \times f_{\mathbf{k}j} (1 - f_{\mathbf{k}j'}) \delta(E_{j'}(\mathbf{k}) - E_j(\mathbf{k}) - \hbar\omega). \quad (2)$$

Here, $f_{\mathbf{k}j}$ is the Fermi distribution function. The real part of the dielectric function is obtained from

the Kramers–Kronig transformation relation

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty d\omega' \varepsilon_2(\omega') \times \left(\frac{1}{\omega' - \omega} + \frac{1}{\omega' + \omega} \right). \quad (3)$$

The electronic structure calculations do not include electron–phonon interactions. However, in polar semiconductors the optical phonons play an important role for the low-frequency dielectric function. The static $\varepsilon_1(0)$ dielectric constant in polar materials can be determined only by taking into account the electron–phonon interactions. The screening from the electron–optical phonon (ep) interaction can approximately be taken into account through a delta function in $\varepsilon_2(\omega)$ at the transverse phonon frequency ω_{TO} assuming constant optical phonon frequency distribution.

$$\varepsilon_2^{\text{ep}}(\omega) = \delta(\omega - \omega_{\text{TO}}) \pi \varepsilon_1(\infty) \frac{(\omega_{\text{LO}}^2 - \omega_{\text{TO}}^2)}{2\omega_{\text{TO}}}. \quad (4)$$

To calculate the contribution to the dielectric function due to this electron–phonon interaction, experimental values [1] of the two phonon frequencies ω_{LO} and ω_{TO} are employed for AlN.

The calculated electronic structure of zb–TiN and zb–AlN are shown in Fig. 1, where the energy

scale is referred to as the valence band maximum. The band gap of zb–AlN is the indirect band gap with conduction band minimum at the X -point. The energy gap of zb–TiN is found to be 0.0 eV and located at Γ -point with a split of the second band of -2 eV with no indication of a crystal-field split-off band. Instead, the -2 eV split is an indication that TiN will have $E_g = 0$. Otherwise if $E_g > 0$, then the -2 eV band should be degenerated with the VBM (i.e., at 0 eV). Thus, to get $E_g > 0$, the correction potential has to be able to lift this band to 2 eV. This is, of course, possible, but for InN and Ge (LDA gives $E_g = 0$) this band shift is only 10 and 300 meV, respectively [7].

From the figure, one can note the energy difference between the conduction-band states at the symmetry point X and at Γ . The direct band-gap transition energy is important for optical transitions. The calculated LDA+QP direct Γ -point transition energy for zb–AlN is $\Delta E(\Gamma_{c6(1)} - \Gamma_{v8(5)}) = 6.17$ eV. The direct transitions from the valence band to the conduction band at the X -point is $\Delta E(X_{c7(4)} - X_{v6(5)}) = 6.89$ eV. The other values obtained are shown in Table 1.

The calculated electronic structures of wz–TiN and wz–AlN are shown in Fig. 2. The energy gap of wz–TiN is found to be 0.0 eV as well and is located at Γ -point. The band gap of wz–AlN is a

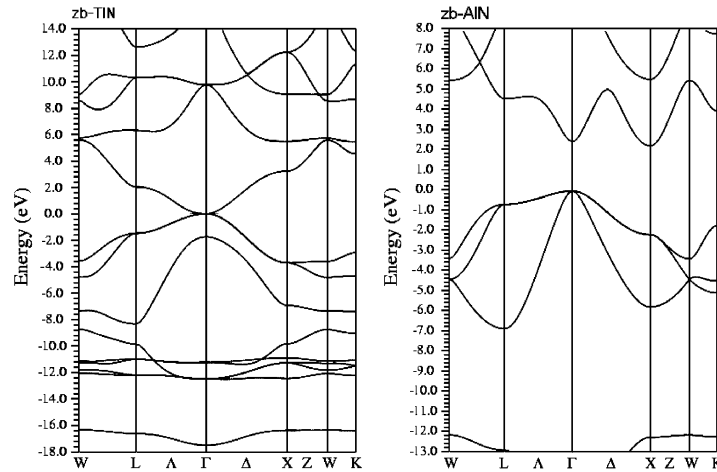


Fig. 1. Band structure of zb–TiN and zb–AlN. Energy scale is referred to as the valence-band maximum.

direct band gap with conduction band minimum at the Γ -point. Similar to the zb structures, we show the energy difference between the conduction-band states at the Γ -point and M -point. The calculated LDA+QP direct Γ -point transition energy for wz-AlN is $\Delta E(\Gamma_{c7(1)} - \Gamma_{v7(1)}) = 6.05$ eV. This Γ -point direct transition energy is very similar to the corresponding transition energies in the zb structure. The direct transitions from the valence band to the conduction band at the M -point is $\Delta(M_{c5(1)} - M_{v5(3)}) = 8.18$ eV for wz-AlN. It is worth pointing out that the second lowest conduction-band minimum located at a

different point of the Brillouin zone is important for alloying the nitride compounds. A detailed discussion is well presented in Ref. [7] in comparison to other calculations.

The other parameters obtained are shown in Table 2. We found that for TIN wz is more stable compared to the zb structure, which agrees with Wang and Ye [22]. It is worthwhile to point out that we have calculated the crystal-field split-off energy Δ_{cf} of the uppermost valence bands in the wz-AlN structure. It was determined in the absence of spin-orbit interaction. Our calculated value is $\Delta_{cf} = 212$ meV.

Table 1
Lattice constant a and fundamental band-gap energy E_g in zinc-blende AlN and TiN (with and without the QP correction Δ_g)

		zb-AlN	zb-TiN
a (Å)	LDA	4.353	5.139
	Expt. [17–19]	4.38	
CBM		X	Γ
E_g (eV)	LDA	3.24	0.00
$E_g + \Delta_g$	LDA+QP	5.11	
	Expt. [16,20,21]	5.34	

The notation of the symmetry k -point position of the conduction-band minimum (CBM) is according to Fig. 1.

3. Density of states

The DOS were calculated with the FPLAPW as described above. The resulting partial DOS of the s -, p -, and d -like states for the Ti, Al, and N atoms for zb, and wz-TiN and AlN are presented in Figs. 3–6. We can see the difference in the band-gap energies and their structure characteristics. From the figures, one can observe that the valence-band maximum is predominated by the p states of the N atoms (for both TiN and AlN). The conduction-band maximum is almost equally

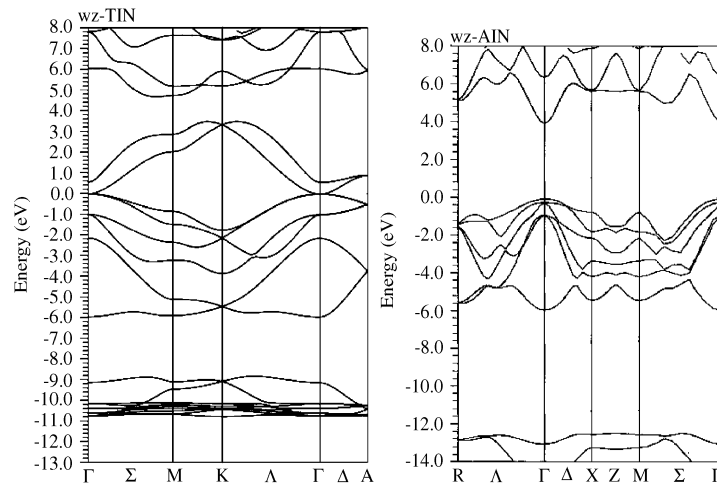


Fig. 2. Band structure of wz-TiN and wz-AlN. Energy scale is referred to as the valence-band maximum.

predominated by s and p states, and d states are of minor importance.

4. Dielectric functions

The dielectric function $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ of the semiconductors describes the response of the material due to a change in the charge distribution.

Table 2
Lattice constants a and c , determined from the LDA calculations and fundamental band-gap energy E_g in wurtzite AlN and TiN obtained with and without the QP correction Δ_g

		wz-AlN	wz-TiN
a (Å)	LDA	3.096	3.766
	Exp. [25–27]	3.110, 3.112	
c (Å)	LDA	4.959	5.768
	Expt. [25–27]	4.980, 4.982	
CBM		Γ	Γ
E_g (eV)	LDA	4.20	0.00
$E_g + \Delta_g$	LDA + QP	6.05	
	Expt. [3,23,24]	6.28	
	Expt. [14]	6.11	

The notation of the symmetry k -point position of the conduction-band minimum (CBM) is according to Fig. 1.

The dielectric function is thus an important property for describing the screening of the semiconductor near dopants, defects, and other structural perturbations of the crystal.

The crystalline anisotropy of the hexagonal structures are reflected by the anisotropic electronic and optical properties of these materials. To describe the anisotropic properties of these materials, the longitudinal (\parallel) direction of the hexagonal structures is here defined as the direction along the c -axis, i.e., the hexagonal (0001) direction. The in-plane transverse (\perp) direction is the hexagonal plane perpendicular to the longitudinal direction. For the considered zb structures, the longitudinal direction is defined as the (100) direction. The transverse direction is the plane perpendicular to the longitudinal direction.

In Figs. 7 and 8, we show the calculated imaginary part of the dielectric function of zb-TiN and zb-AlN and wz-TiN and wz-AlN, respectively.

In Figs. 9 and 10, we show the calculated real part of the dielectric function of zb-TiN and zb-AlN and wz-TiN and wz-AlN, respectively.

In Table 3, we present the calculated dielectric constants of intrinsic zb and wz-AlN using the LDA + QP method. For comparison, we also present the results for the LDA calculation (in

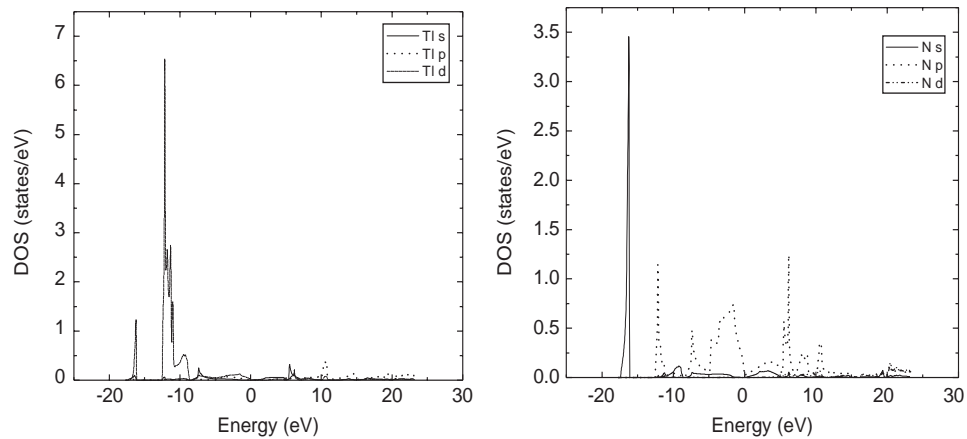


Fig. 3. Partial density of states for a (left-hand side) Ti atom and (right) N atom in zb-TiN. The s-, p- and d-like states are shown in the figures.

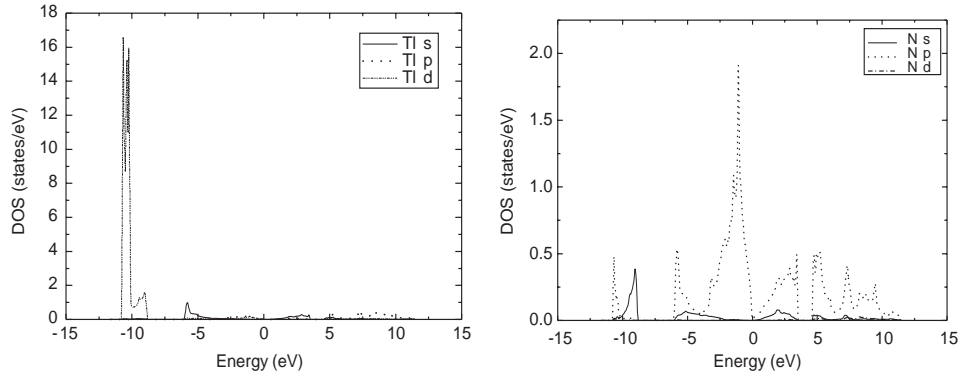


Fig. 4. Partial density of states for a (left-hand side) Tl atom and (right) N atom in wz-TiN. The s-, p- and d-like states are shown in the figures.

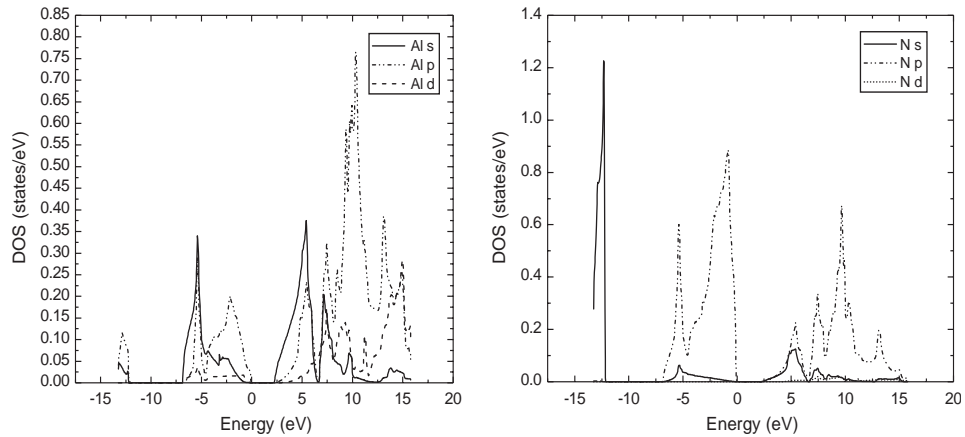


Fig. 5. Partial density of states for an (left-hand side) Al atom and (right) N atom in zb-AlN. The s-, p- and d-like states are shown in the figures.

brackets) without the band-gap correction. To calculate the static dielectric constant $\epsilon(0)$ one needs to include the electron–optical phonon interaction as described in the text. In the optical phonon energies [see Eq. (4)], we used the experimental values [29]: $\hbar\omega_{\text{TO}} = 82.7 \text{ meV}$ and $\hbar\omega_{\text{LO}} = 112.8 \text{ meV}$ in wz-AlN. We presume the same values for zb structures. By adding $\epsilon_2^{\text{ep}}(\omega)$ to

$\epsilon_2(\omega)$ [see Eqs. (2)–(4)], and thereafter calculating $\epsilon_1(\omega)$ through the Kramers–Kronig dispersion relation, we obtain a more realistic static dielectric constant. Early LDA calculations of the high-frequency dielectric constants of zb-AlN and wz-AlN were performed by Christensen and Corczyca [30]. The resulting high-frequency dielectric constant is $\epsilon(\infty) = 3.90$ in zb-AlN, obtained

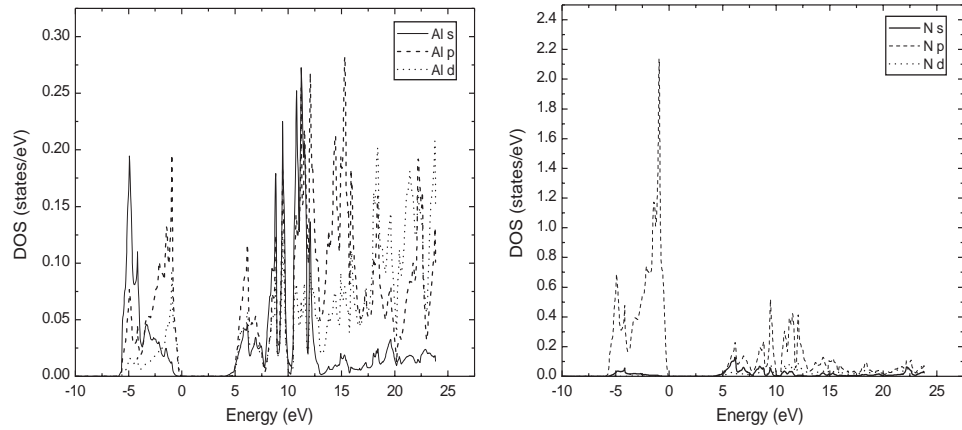


Fig. 6. Partial density of states for an (left-hand side) Al atom and (right) N atom in wz-AlN. The s-, p- and d-like states are shown in the figures.

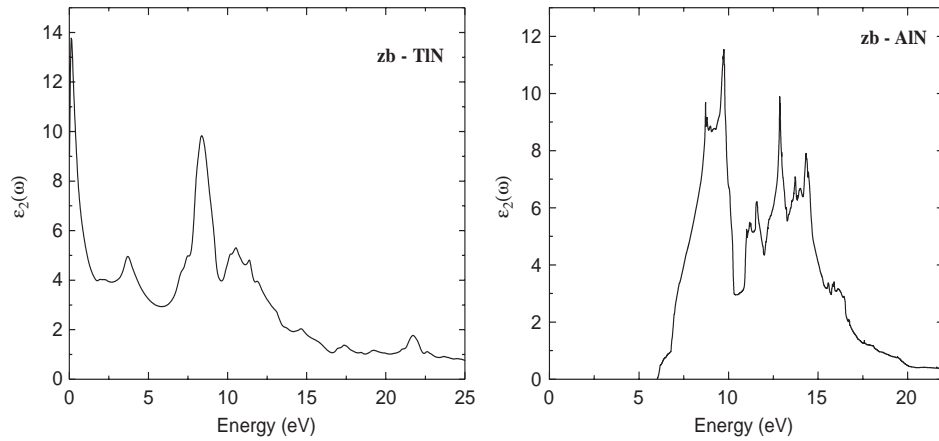


Fig. 7. Imaginary part of the dielectric function of zinc-blende TiN and AlN.

from a linear muffin-tin orbital by employing the atomic sphere approximation (ASA) with the underestimate LDA band-gap energies. LDA pseudopotential calculations (including a local field corrections) of the high-frequency $\epsilon(\infty)$ dielectric function of zb-AlN and wz-AlN by

Karch et al. [31] yield very similar results as our LDA+QP values. For instance, they obtained $\epsilon(\infty) = 4.46$ in zb-AlN and our corresponding FPLAPW LDA+QP result is $\epsilon(\infty) = 4.46$. For both zb-TiN and wz-TiN, we found a metallic characteristic.

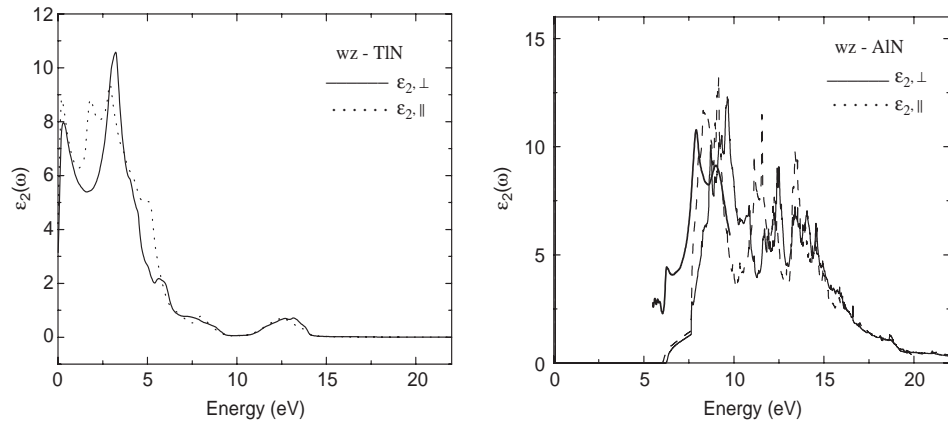


Fig. 8. Imaginary part of the dielectric function of wurtzite TiN and AlN. Solid and dashed lines represent transverse and longitudinal directions, respectively. The thin solid line corresponds to experimental results, Ref. [28].

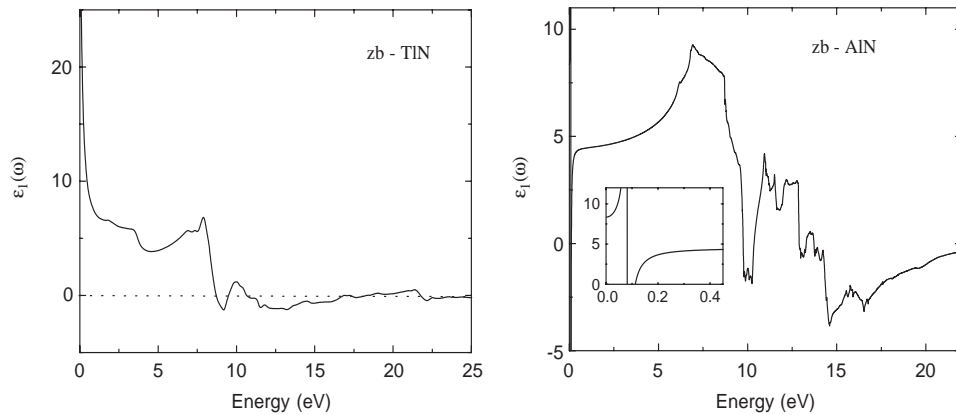


Fig. 9. The real part of the dielectric function of zinc-blende TiN and AlN. The inset for zb-AlN shows the low-frequency behaviour due to the electron–optical phonon interaction.

5. Summary

We present a first-principles, FPLAPW calculation of the electronic band structure and the dielectric constants for intrinsic materials both zinc-blende and wurtzite TiN and AlN, which are important for the understanding of the electronic transport properties in these semiconductors. The LDA band-gap for AlN was corrected by a

quasi-particle energy shift which has an effect on the high-frequency dielectric constant $\epsilon(\infty)$. The static dielectric constant $\epsilon(0)$ was calculated assuming a constant optical phonon frequency dispersion. The energy gaps and dielectric constants for AlN presented very good agreement with experimental values, while for TiN neither experimental nor theoretical values are established.

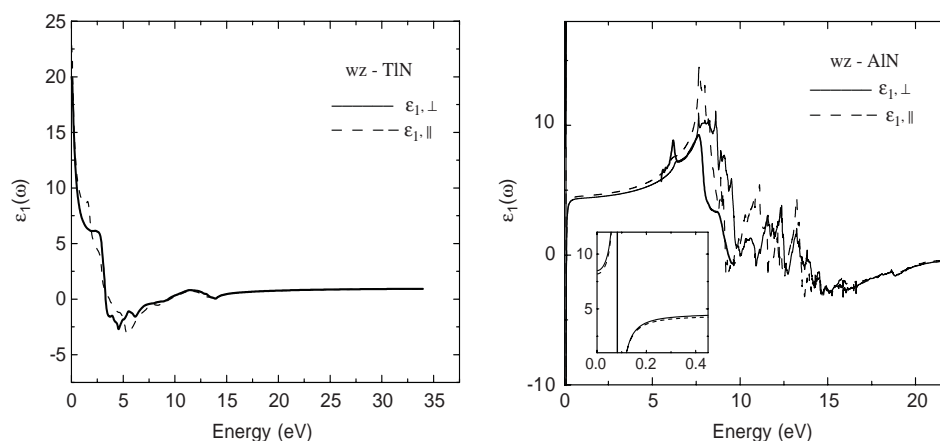


Fig. 10. The real part of the dielectric function of wurtzite TIN and AIN. The solid and dashed lines represent transverse and longitudinal directions, respectively. The inset shows the low-frequency behaviour due to the electron–optical phonon interaction. The thin solid line corresponds to experimental results, Ref. [28].

Table 3
The dielectric constants of zinc-blende and wurtzite AIN obtained from the LDA+QP calculation

III–N		This work		Expt.	
		$\epsilon(0)$	$\epsilon(\infty)$	$\epsilon(0)$	$\epsilon(\infty)$
zb–AIN	ϵ	8.35 (9.26)	4.46 (5.24)		
wz–AIN	ϵ_{\parallel}	6.54 (7.41)	4.22 (4.80)	4.27(d), 4.1(j)	
	ϵ_{\perp}	8.19 (9.02)	4.37 (5.10)	8.5(b), 4.68(b), 4.84(b), 4.14(c), 4.13(d)	

The values in brackets represent the LDA results without the band-gap correction. The static dielectric constant $\epsilon(0)$ was determined by taking into account the electron–phonon interaction. Measured results are from (b) Ref. [29], (c) Ref. [33], (d) Ref. [34], (j) Ref. [32].

Acknowledgments

This work was supported by the Swedish Research Council (VR), Brazilian National Research Council (CNPq), FAPESB (Bahia/Brazil), CNPq/REMAN and The Swedish Foundation for International Cooperation in Research and Higher Education (STINT).

References

- [1] O. Madelung, et al. (Eds.), Physics of Group IV Elements and III–V Compounds, Landolt–Börnstein, New Series, Group III, vol. 17a, Springer, Berlin, 1982; J.H. Edgar (Ed.), Properties of Group III Nitrides, INSPEC, London, 1994.
- [2] F. Bechstedt, J. Furthmüller, J. Crystal Growth 246 (2002) 315.
- [3] J. Wu, W. Walukiewicz, K.M. Yu, J.W. Ager III, E.E. Haller, H. Lu, W.J. Schaff, Y. Saito, Y. Nanish, Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 3967.
- [4] S.-H. Wei, X. Nie, I.G. Batyrev, S.B. Zhang, Phys. Rev. B 67 (2003) 165209.
- [5] K. Xu, A. Yoshikawa, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 251.
- [6] E. Silveira, J.A. Freitas Jr., M. Kneissl, D.W. Treat, N.M. Johnson, G.A. Slack, L.J. Schowalter, Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 3501.
- [7] C. Persson, A. Ferreira da Silva, in: M. Razeghi, M. Henini (Eds.), Optoelectronic Devices: III–Nitride, Elsevier Advanced Technology, London, 2004, pp. 479–559 ISBN 0-08-044426-1.
- [8] F. Bechstedt, R. Del Sole, Phys. Rev. B 38 (1998) 7710.
- [9] C. Persson, A. Ferreira da Silva, R. Ahuja, B. Johansson, J. Crystal Growth 231 (2001) 397.
- [10] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek, R. Augustyn, WIEN95, Technical University of Vienna 1995 [Improved and updated Unix version of the original copyrighted WIEN-code, which was published by P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Trickey, Comput. Phys. Commun. 59 (1990) 399].

- [11] A. Ferreira da Silva, I. Pepe, C. Persson, J. Souza de Almeida, C. Moysés Araújo, R. Ahuja, B. Johansson, C.Y. An, J.H. Guo, *Phys. Scripta* T109 (2004) 180.
- [12] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244.
- [13] A. Zaoui, *Mater. Sci. Eng.* B103 (2003) 258.
- [14] J. Li, K.B. Nam, M.L. Nakarmi, J.Y. Liu, H.X. Jiang, P. Carrier, S.-H. Wei, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 5163.
- [15] P.B. Perry, R.F. Rutz, *Appl. Phys. Lett.* 33 (1978) 319.
- [16] M.P. Thompson, G.W. Auner, T.S. Zheleva, K.A. Jones, S.J. Simko, J.N. Hilfiker, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 3331.
- [17] T. Lei, M. Fanciulli, R.J. Molnar, T.D. Moustakas, R.J. Graham, *J. Appl. Phys. Lett.* 59 (1991) 944.
- [18] M.J. Paisley, Z. Sitar, J.B. Posthill, R.F. Davis, *J. Vac. Sci. Technol. A* 7 (1989) 701.
- [19] I. Petrov, E. Mojab, R.C. Powell, J.E. Greene, L. Hultman, J.-E. Sundgren, *Appl. Phys. Lett.* 60 (1992) 2491.
- [20] T. Lei, T.D. Moustakas, R.J. Graham, Y. He, S.J. Berkowitz, *J. Appl. Phys.* 71 (1992) 4933.
- [21] G. Ramírez-Flores, H. Navarro-Contreras, A. Lastras-Martínez, R.C. Powell, J.E. Greene, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 8433.
- [22] S.Q. Wang, H.Q. Ye, *Phys. Stat. Sol. (b)* 240 (2003) 45.
- [23] T. Matsuoka, H. Okamoto, M. Nakao, H. Harima, H. Kurimoto, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 1246.
- [24] B. Monemar, *Phys. Rev. B* 10 (1974) 676.
- [25] H.P. Maruska, J.J. Tietjen, *Appl. Phys. Lett.* 15 (1969) 327.
- [26] H. Schulz, K.H. Thiemann, *Solid State Commun.* 23 (1977) 815.
- [27] W.M. Yim, E.J. Stofko, P.J. Zanzucchi, J.I. Pankove, M. Ettenberg, S.L. Gilbert, *J. Appl. Phys.* 44 (1973) 292.
- [28] L.X. Benedict, T. Wethkamp, K. Wilmers, C. Cobet, N. Esser, E.L. Shirley, W. Richter, M. Cardona, *Solid State Commun.* 112 (1999) 129.
- [29] S. Strite, H. Morkoç, *J. Vac. Sci. Technol. B* 10 (1992) 1237.
- [30] N.E. Christensen, I. Corczyca, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 4397.
- [31] K. Karch, F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 7404; K. Karch, J.-M. Wagner, F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 7043.
- [32] R. Geick, C.H. Perry, G. Rupprecht, *Phys. Rev.* 146 (1966) 543.
- [33] D. Blanch, A.M. Bouchoux, C. Plumereau, A. Cachard, J.F. Roux, *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) 659.
- [34] S. Shokhovets, R. Goldhahn, G. Gobsch, S. Piekh, R. Lantier, A. Rizzi, V. Lebedev, W. Richter, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 307.

13 ANEXO A - ARTIGO V

Novel semiconducting materials for optoelectronic applications: $\text{Al}_{1-x}\text{Tl}_x\text{N}$ alloys

N. Souza Dantas,^{1,2,3} J. S. de Almeida,^{3,4,a)} R. Ahuja,^{4,5} C. Persson,⁵ and A. Ferreira da Silva³

¹Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais-INPE/LAS, 12210-970 S. J. dos Campos, São Paulo, Brazil

²Área de Informática, Departamento de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Feira de Santana, Br 116, Km 3, 44031-460, Feira de Santana, Bahia, Brazil

³Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, Campus Universitário de Ondina, 40210-340 Salvador, Bahia, Brazil

⁴Condensed Matter Theory Group, Department of Physics, Uppsala University, Box 530, SE-751 21, Uppsala, Sweden

⁵Department of Materials Science and Engineering, Royal Institute of Technology, SE-100 44, Stockholm, Sweden

(Received 27 December 2007; accepted 3 March 2008; published online 26 March 2008)

We propose the ternary semiconducting $\text{Al}_{1-x}\text{Tl}_x\text{N}$ alloys as new material for optoelectronic applications. *Ab initio* calculations have been performed to study structural, electronic, and optical properties of the theoretically designed thallium-aluminum based nitride alloys. We found that the lattice constants vary linearly with thallium composition whereas the band gap and absorption edge span from ultraviolet to infrared energy region by increasing thallium content which make the predicted material interesting for infrared optical devices among other technological applications. © 2008 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2901146]

The nitride semiconductors such as AlN, GaN, and InN have good thermal and chemical stabilities that are important in technological applications. These compounds are currently being studied because of their great potential for telecommunications electronics, light emitting diodes, and lasers.¹ They can be used for emission of light in green, blue, and ultraviolet regions of the light spectrum that were not previously accessible with solid state light emitters.²

On the other hand, there have been a great interest to study III-V semiconductors containing thallium aiming to narrow the band gap down to the infrared energy region.³⁻⁷ For example, Yamamoto *et al.*⁵ were able to grow the ternary alloys $\text{Tl}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ on top of (100) InP substrate while Beneyton *et al.*⁶ synthesized $\text{Tl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ and $\text{Tl}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ alloys by molecular-beam epitaxy. Additionally, Kajikawa *et al.*⁷ reported the growth of $\text{Tl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ alloys also by molecular-beam epitaxy.

In this paper, we propose $\text{Al}_{1-x}\text{Tl}_x\text{N}$ alloys as new material for optoelectronic devices. We investigate the structural, electronic, and optical properties of $\text{Al}_{1-x}\text{Tl}_x\text{N}$ alloys by using first principles calculations based on density functional theory.⁸ The great advantage of alloying materials is the possibility of control their physical properties. For instance, AlN is a wide band gap semiconductor while the band gap of TiN is nearly 0 eV. By alloying AlN and TiN, the energy band gap can, in principle, vary from near infrared to ultraviolet energy region which could certainly lead to new properties with great potential for infrared optical devices.

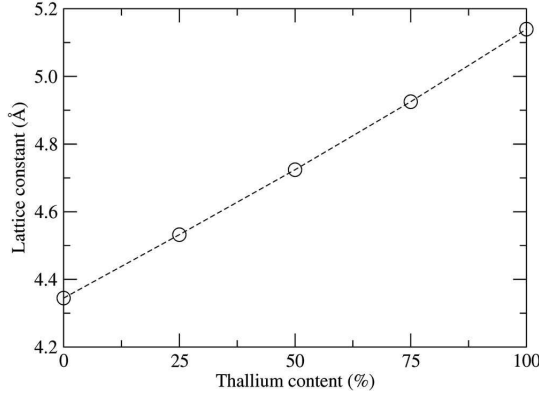
The geometry optimization of the crystal structures of $\text{Al}_{1-x}\text{Tl}_x\text{N}$ alloys was calculated using the projected augmented wave method as implemented in VASP code.⁹ The crystal structure for each alloy composition was optimized at its volume by force and stress minimization until the Hellman-Feynman forces become smaller than 10^{-3} eV/Å

and the total energies converged to below 10^{-4} eV, with respect to the Brillouin zone integration. To calculate the electronic and optical properties of $\text{Al}_{1-x}\text{Tl}_x\text{N}$ alloys, we used the full-potential linearized augmented plane wave method as implemented in Wien2k code.¹⁰ In all set of calculations, the exchange and correlation potential in the generalized gradient approximation (GGA) within the Perdew-Wang parametrization was used¹¹ and a mesh of about 65 *k* points generated according to the Monkhorst-Pack scheme¹² was sufficient to achieve the convergence.

The III-nitride compounds can be grown either in zinc blende or wurtzite crystal structure depending on the experimental conditions. For instance, Li *et al.*¹³ obtained AlN samples in zinc-blende structure by using ball milling experiments while Vogg *et al.*¹⁴ found wurtzite AlN by growing it on top of diamond substrates. To date, the synthesis of TiN samples has not yet been reported. However, Zaoui¹⁵ and Ferhat and Zaoui¹⁶ put forward its ground-state structure by *ab initio* calculations. Initially, they found that wurtzite structure is more stable phase than zinc blende and PbO phases for TiN. Later on, Houat *et al.*¹⁷ extended the work by considering other crystal phases for TiN such as CsCl, Cmcm, and rock salt. The conclusions remained unchanged and it was found that the wurtzite phase is the most stable one but it is nearly degenerated with zinc-blende phase. The electronic and optical properties of zinc-blende and wurtzite phases of TiN have been reported by Ferreira da Silva *et al.*¹⁸

To model $\text{Al}_{1-x}\text{Tl}_x\text{N}$ alloys we can use both zinc-blende or wurtzite crystal structures. In the present study, we have investigated the physical properties of the alloys using zinc-blende-like crystal structures while the modeling of wurtzite-like structures will be published elsewhere.¹⁹ Ordering of alloys can sometimes be very important for some alloys such as GaAsN.^{20,21} In this work, we show the results for highly ordered system obtained using an 8 atom supercell. The aluminum atoms in the cell were replaced by thallium atoms

^{a)}Electronic mail: jailton_almeida@hotmail.com.

FIG. 1. Lattice constant of $\text{Al}_{1-x}\text{Tl}_x\text{N}$ as a function of thallium content.

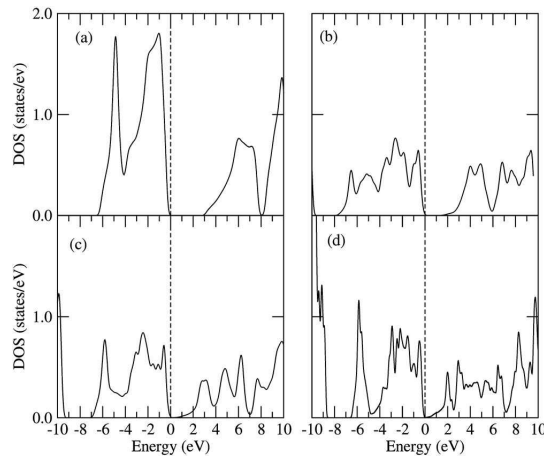
in such way that leads to the desired alloy compositions. This procedure to model alloys with satisfactory results has also been applied for other alloys such as $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ and $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$.^{22,23}

In Fig. 1, we show the lattice constants of $\text{Al}_{1-x}\text{Tl}_x\text{N}$ alloys as a function of thallium content. Similarly to other nitride alloys such as $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$,²⁴ we found that the lattice constants of $\text{Al}_{1-x}\text{Tl}_x\text{N}$ alloys vary linearly with the alloy composition following the so-called Vegard's rule. The lattice constants obey the equation

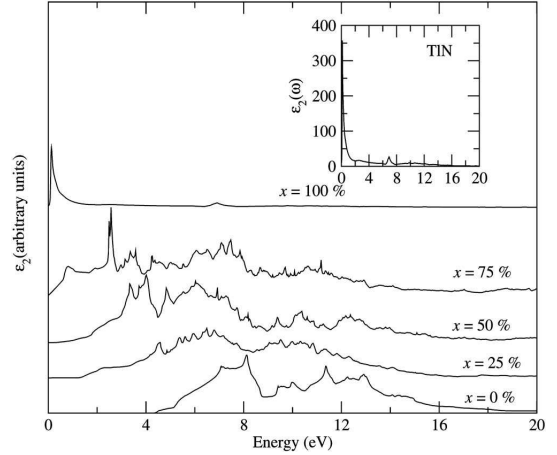
$$a = 4.3368 + 0.0079x \text{ (\AA)}, \quad (1)$$

which is in good agreement with the previously reported values for the binary cases, AlN ^{1,25} and TlN .^{15,16,18} From Fig. 1, we see that the lattice mismatch between $x=0$ and $x=25\%$ of thallium content is less than 5% which make potentially possible the growing of $\text{Al}_{0.75}\text{Tl}_{0.25}\text{N}$ on top of AlN substrates.

The electronic properties of $\text{Al}_{1-x}\text{Tl}_x\text{N}$ alloys have been studied by the density of states (DOS). In Fig. 2, we plot the DOS of $\text{Al}_{1-x}\text{Tl}_x\text{N}$ alloys for four different thallium compositions, namely, 0%, 25%, 50%, and 75%. From Figs. 2(a)–2(d), we see that both valence and conduction bands are

FIG. 2. Density of states of $\text{Al}_{1-x}\text{Tl}_x\text{N}$ alloys for $x=0.0$ (a), 0.25 (b), 0.50 (c), and 0.75 (d) of thallium content. The valence-band maximum is indicated by a vertical dashed line.

Downloaded 27 Mar 2008 to 200.128.60.71. Redistribution subject to AIP license or copyright; see <http://apl.aip.org/apl/copyright.jsp>

FIG. 3. Imaginary part of the dielectric function $\text{Al}_{1-x}\text{Tl}_x\text{N}$ alloys vs photon energy for several different thallium compositions. The inset show the very high absorption at low energy region for TlN .

wider by increasing the amount of thallium. The two lower subbands which form the conduction bands in Fig. 2(a) are merged forming a single conduction band having more features when the amount of thallium is increased as can be seen in Figs. 2(b)–2(d). For AlN ($x=0$), the theoretical indirect GGA band gap is nearly 3 eV and it is reduced by increasing the amount of thallium in the alloys. In the other composition extreme (TlN), the band gap becomes zero. Here, we have also performed calculations including spin-orbit interactions and we find a band gap of about 50 meV for TlN . Similarly, the band gap of $\text{Al}_{1-x}\text{Tl}_x\text{N}$ alloys is reduced by increasing the thallium content as its narrowing in group III-nitride when increasing the atomic number of the chemical element of group III of the periodic table. Alloys with different sizes of the substitutional atoms may experience strong band-gap bowing with respect to composition. Knowing this bowing is crucial for understanding the alloy properties; a recent study²⁶ explores that a strong band bowing can be utilized to modify the dopability of the material. Fitting the gap energy to a parabolic expression, defining the bowing coefficient $b(E_g)$, we find the band gap to be $E_g(x) = E_g(\text{AlN})(1-x) + E_g(\text{TlN})x - b(E_g)(1-x)x$ with $b(E_g) = 5.29$ eV. For $x \geq 0.5$, the gap is close to zero and thus the most important composition region for alloying is $x < 0.5$.

We study the optical properties of the $\text{Al}_{1-x}\text{Tl}_x\text{N}$ alloys by calculating the imaginary part of the dielectric function which can be directly obtained from the electronic structure using the joint DOS and the matrix elements of the momentum \mathbf{p} between occupied and unoccupied eigenstates

$$\epsilon_2^{ij}(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega m^2 \omega^2} \sum_{\mathbf{k}n n'} \langle \mathbf{k}n | p_i | \mathbf{k}n' \rangle \langle \mathbf{k}n' | p_j | \mathbf{k}n \rangle \times f_{\mathbf{k}n}(1 - f_{\mathbf{k}n'}) \delta(E_{\mathbf{k}n'} - E_{\mathbf{k}n} - \hbar\omega). \quad (2)$$

In this equation, e is the electron charge, m is its mass, Ω is the volume of crystal, $f_{\mathbf{k}n}$ is the Fermi distribution function and $|\mathbf{k}n\rangle$ is the crystal wave function corresponding to the n^{th} eigenvalue $E_{\mathbf{k}n}$ with crystal wave vector \mathbf{k} .

The optical properties of AlN and TiN have been discussed in details before and we refer the reader to the Refs. 18 and 27.

In Fig. 3, we show the optical properties of $\text{Al}_{1-x}\text{Ti}_x\text{N}$ alloys for thallium compositions from $x=0$ until $x=100\%$. We find that the absorption edge is moving downward in energy when the thallium content in the alloy is increased. Indeed, the absorption edge changes from almost 4 eV when considering the AlN case to almost 50 meV in the case of TiN. We should also point out that TiN is found to have a nearly metallic behavior having a very high absorption in the low energy range as can be seen in the inset of Fig. 3. Therefore, with very small change in the Ti composition, the materials can thus change from semiconductor to metal and that can be benefited in device structures.

To conclude, we have used first-principles calculations to investigate the physical properties of $\text{Al}_{1-x}\text{Ti}_x\text{N}$ alloys. We show that the lattice constants of the $\text{Al}_{1-x}\text{Ti}_x\text{N}$ alloys follow a linear equation by varying the thallium composition such as other III-nitride alloys. The band gap and absorption edge of the alloys span from ultraviolet to infrared energy regions by increase the alloy composition. Additionally, we found that the spin-orbit effects open up a small gap in TiN resulting in a nearly metallic behavior of its optical response. We also found that with a small incorporation of Ti, the alloys can thus change from semiconductor to metal and that can be useful in device structures. We therefore propose $\text{Al}_{1-x}\text{Ti}_x\text{N}$ alloys as new material to be used in infrared optical devices to benefit from its very strong band gap dependence with respect to alloy composition.

This work was financially supported by the Brazilian agencies CNPq and FAPESB/SECTI (Bahia) and by the Swedish Research Council (VR), the Swedish Energy Agency, and STINT.

¹*Properties of Group-III Nitrides*, EMIS Datareviews Series edited by J. H. Edgar (IEE, London, 1994).

²S. Nakamura, *The Blue Laser Diode-GaN Based Light Emitters and Lasers* (Springer, Berlin, 1997).

³M. Van Schilfgaarde, A. Sher, and A. B. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 1857 (1993).

⁴M. Van Schilfgaarde, A. B. Chen, S. Krishnamurthy, and A. Sher, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 2714 (1994).

⁵K. Yamamoto, H. Asahi, M. Fushida, K. Iwata, and S. Gonda, *J. Appl. Phys.* **81**, 1704 (1997).

⁶R. Beneyton, G. Grenet, Ph. Regreny, M. Gendry, G. Hollinger, B. Canut, and C. Priester, *Phys. Rev. B* **72**, 125209 (2005).

⁷Y. Kajikawa, H. Kubota, S. Asahina, and N. Kanayama, *J. Cryst. Growth* **237**, 1495 (2002).

⁸P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964); W. Kohn and L. J. Sham, *ibid.* **140**, A1133 (1965).

⁹G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, R558 (1993).

¹⁰P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave+Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Karlheinz Schwarz, Techn. University Wien, Austria, 2001).

¹¹J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).

¹²H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).

¹³P. L. Li, J. E. Zhou, and S. Q. Xi, *Int. J. Inorg. Mater.* **21**, 821 (2006).

¹⁴G. Vogg, C. R. Miskys, J. A. Garrido, M. Hermann, M. Eickhoff, and M. Stutzmann, *J. Appl. Phys.* **96**, 895 (2004).

¹⁵A. Zaoui, *Mater. Sci. Eng., B* **103**, 258 (2003).

¹⁶M. Ferhat and A. Zaoui, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 161902 (2006).

¹⁷N. S. Houat, A. Zaoui, and M. Ferhat, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 106221 (2007).

¹⁸A. Ferreira da Silva, N. S. Dantas, J. S. de Almeida, R. Ahuja, and C. Persson, *J. Cryst. Growth* **281**, 151 (2005).

¹⁹N. S. Dantas, J. S. de Almeida, C. Persson, R. Ahuja, and A. Ferreira da Silva (unpublished).

²⁰S.-H. Wei and A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 664 (1996).

²¹S.-H. Wei, L. G. Ferreira, J. E. Bernard, and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **42**, 9622 (1990).

²²J. S. de Almeida and R. Ahuja, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 061913 (2006).

²³R. Ahuja, C. Persson, A. Ferreira da Silva, J. S. de Almeida, C. Moysés Araújo, and B. Johansson, *J. Appl. Phys.* **93**, 3832 (2003).

²⁴Z. Dridi, B. Bouhaf, and P. Ruterana, *Semicond. Sci. Technol.* **18**, 850 (2003).

²⁵C. Stampfl and C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **59**, 5521 (1999).

²⁶C. Persson, C. Platzer-Björkman, J. Malmström, T. Törndahl, and M. Edoff, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 146403 (2006).

²⁷C. Persson and A. Ferreira da Silva, *J. Cryst. Growth* **305**, 408 (2007).